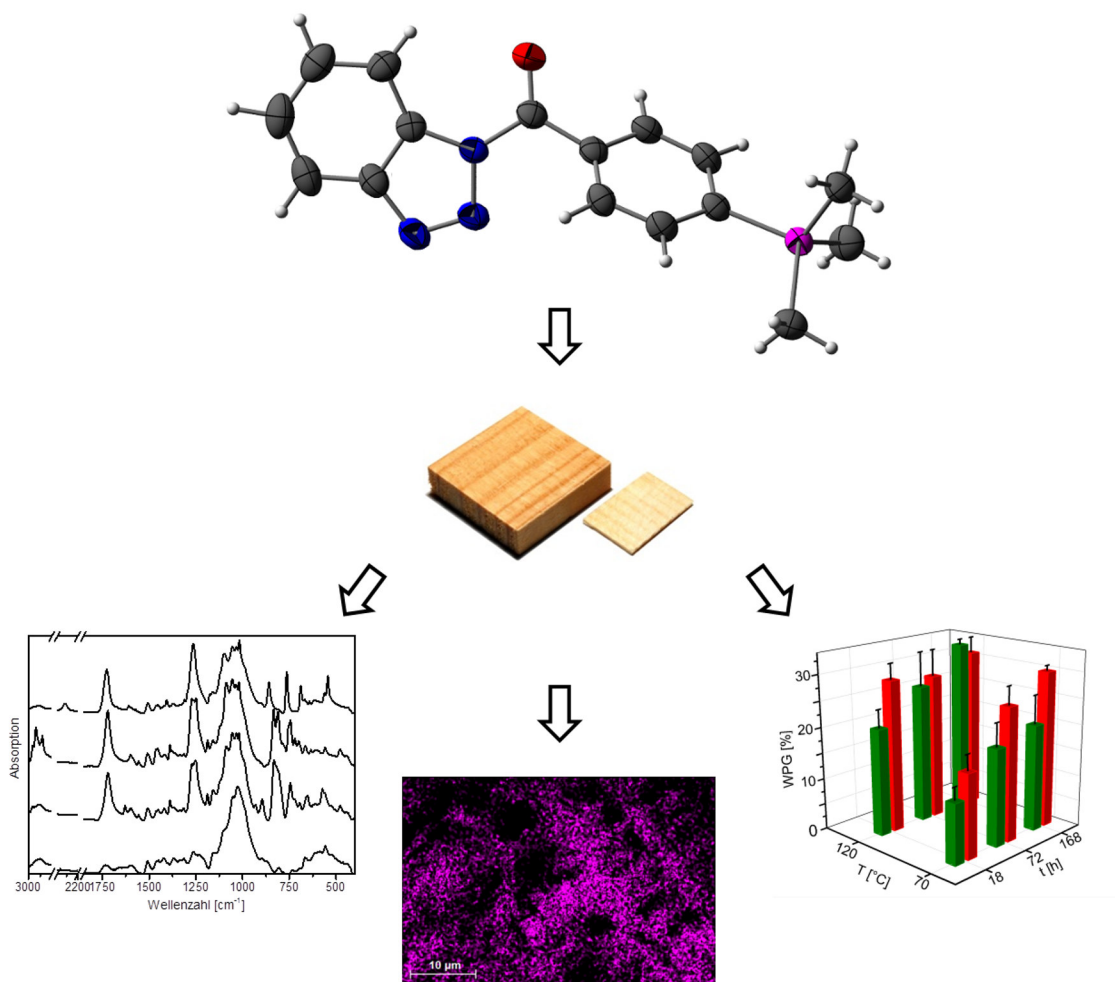


Chemische Modifizierung über aktivierte Benzoessäureamide – Funktionalisierung und Charakterisierung von Holzoberflächen

Christian Kaldun



Dissertation 2016

Chemische Modifizierung über aktivierte Benzoessäureamide – Funktionalisierung und Charakterisierung von Holzoberflächen

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Christian Kaldun

aus Cottbus

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal,

Tag der mündlichen Prüfung:

18. März 2016

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von April 2010 bis Dezember 2015 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dieter E. Kaufmann am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal angefertigt.

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. Arnold Adam

Hauptberichterstatte: Prof. Dr. Dieter. E. Kaufmann

Mitberichterstatte: Prof. Dr. Eike G. Hübner

Teile dieser Arbeit wurden in folgender Publikation veröffentlicht.

Kaldun, Chr.; Dahle, S.; Maus-Friedrichs, W.; Namyslo, J. C.; Kaufmann, D. E., „*Chemical improvement of surfaces. Part 4: Significantly enhanced hydrophobicity of wood by covalent modification with p-silyl-functionalized benzoates*“

Holzforschung, **2015**, DOI: 10.1515/hf-2015-0036.

“Alles, was wir sind, ist das Resultat von dem, was wir gedacht haben.”

– Buddha –

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	9
1. Einleitung	1
1.1. Anatomie des Holzes	2
1.2. Chemische Komponenten	3
1.2.1. Cellulose	3
1.2.2. Hemicellulose	5
1.2.3. Lignin	6
1.2.4. Begleitstoffe	8
1.3. Nachteile des Rohstoffs Holz	8
1.3.1. Physikalische Beeinflussung	9
1.3.2. Biologische Schädigung	9
1.4. Holzschutz durch Modifizierung	11
1.4.1. Physikalische Methoden	11
1.4.1.1. Thermische Modifizierung	11
1.4.1.2. Modifizierung durch Imprägnierung	12
1.4.2. Chemische Verfahren unter Ausbildung kovalenter Bindungen	13
1.4.2.1. Acetylierung	13
1.4.2.2. Weitere Möglichkeiten der Veresterung	15
1.4.2.3. Veretherung	19
1.4.3. Modifizierung mit siliziumhaltigen Verbindungen	21
2. Zielstellung	25
3. Synthesen der Modifizierungsreagenzien	26
3.1. Synthese der <i>p</i> -Silylbenzoesäuren	26
3.2. Synthese der <i>p</i> -Alkylbenzoesäuren	28
3.3. Aktivierung der Benzoesäurederivate	35
3.4. Testreaktionen für die Zweitmodifizierungen	37

3.4.1.	Diels-Alder-Reaktion	38
3.4.1.1.	Umsetzungen mit Cyclopentadien und Hexachlorcyclopentadien.....	39
3.4.1.2.	Umsetzungen mit 1,1,2,4,4-Pentachlorbutadien und 1,1,2,4,4-Pentachlor-3-nitrobutadien	41
3.4.2.	1,3-Dipolare Cycloadditionen	44
3.4.2.1.	Umsetzungen mit Natrium- und Trimethylsilylazid	45
3.4.3.	Thiol-En-Reaktionen	47
3.4.3.1.	Umsetzungen mit <i>n</i> -Butylthiol, Benzylthiol und <i>p</i> -Chlorthiophenol	48
4.	Modifizierung von Holzoberflächen	50
4.1.	Analytische Methoden.....	50
4.1.1.	WPG-, QCO- und QCR-Wert	50
4.1.2.	ATR-Infrarotspektroskopie	51
4.1.3.	Kontaktwinkelmessungen.....	52
4.1.4.	Röntgenspektroskopie	54
4.1.4.1.	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	54
4.1.4.2.	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	55
4.1.5.	Basidiomyceten-Untersuchungen.....	56
4.2.	Das unmodifizierte Holz	57
4.2.1.	ATR-Infrarotspektroskopie	57
4.2.2.	Kontaktwinkelmessungen.....	60
4.2.3.	Röntgenspektroskopische Analysen	60
4.2.3.1.	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	60
4.2.3.2.	Energiedispersive Röntgenelektronenspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie	61
4.2.4.	Virulenztests und Basidiomyceten-Untersuchungen an extrahiertem Holz	63
4.3.	Anbindung der aktivierten <i>p</i> -funktionalisierten Benzoessäuren	66
4.3.1.	WPG- und QCO-Wert	67
4.3.2.	ATR-Infrarotspektroskopie	73
4.3.3.	Kontaktwinkelmessungen.....	76

4.3.4.	Röntgenspektroskopische Analysen	80
4.3.4.1.	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	80
4.3.4.2.	Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenelektronen- spektroskopie.....	82
4.3.5.	Biologische Aktivität ausgewählter Verbindungen	85
4.4.	Änderung des Reaktionsparameters Lösungsmittel	90
4.4.1.	Wassergehalt des Lösungsmittels	90
4.4.2.	Alternativen zu wasserfreiem <i>N,N</i> -Dimethylformamid.....	92
4.5.	Zweitmodifizierungen	96
4.5.1.	Diels-Alder-Reaktion	96
4.5.2.	1,3-Dipolare Cycloaddition	101
4.5.3.	Thiol-En-Reaktionen	108
5.	Zusammenfassung	114
6.	Experimenteller Teil	123
6.1.	Allgemeine Hinweise	123
6.2.	Silylierungen von Dibrombenzol.....	127
6.2.1.	Darstellung von (4-Bromphenyl)-trimethylsilan (78).....	127
6.2.2.	Darstellung von (4-Bromphenyl)-allyldimethylsilan (79).....	128
6.2.3.	Darstellung von (4-Bromphenyl)-dimethyloctylsilan (80).....	129
6.2.4.	Darstellung von (4-Bromphenyl)-dimethylphenylsilan (81).....	130
6.2.5.	Darstellung von (4-Bromphenyl)-3-cyanopropyldimethylsilan (82).....	131
6.2.6.	Darstellung von (4-Bromphenyl)-4'-brombutyldimethylsilan (83).....	132
6.3.	Derivatisierung des (4-Bromphenyl)-allyldimethylsilans	133
6.3.1.	Darstellung von Butyl-3-(4-bromphenyldimethylsilyl)-propylsulfid (138).....	133
6.3.2.	Darstellung von Benzyl-3-(4-bromphenyldimethylsilyl)-propylsulfid (142)	134
6.4.	Carboxylierung der (4-Bromphenyl)-silane.....	135
6.4.1.	Darstellung von 4-Trimethylsilylbenzoesäure (84).....	136
6.4.2.	Darstellung von 4-Allyldimethylsilylbenzoesäure (85).....	137
6.4.3.	Darstellung von 4-Dimethyloctylsilylbenzoesäure (86)	138

6.4.4.	Darstellung von 4-Dimethylphenylsilylbenzoesäure (87)	139
6.4.5.	Darstellung von 4-(4'-Brombutyl)-dimethylsilylbenzoesäure (89)	140
6.5.	Darstellung der <i>n</i> -Octyl-arylketone	141
6.5.1.	Darstellung von <i>n</i> -Octyl- <i>p</i> -tolylketon (103)	141
6.5.2.	Darstellung von <i>n</i> -Octyl- <i>p</i> -bromphenylketon (106)	142
6.6.	Bismethylierung der Arylketone	143
6.6.1.	Darstellung von 4-(2-Cumyl)-toluol (91) und 2-(4-Tolyl)-styrol (92)	144
6.6.2.	Darstellung von 4-(2-Methyldec-2-yl)-toluol (104) und 4-(2-Methyldec-2-yl)-benzaldehyd (105)	145
6.6.3.	Darstellung von 4-(2-Methyldec-2-yl)-brombenzol (106)	146
6.7.	Oxidation der C-analogen Verbindungen	147
6.7.1.	Darstellung von 4-(2-Cumyl)-benzoesäure (93), 4-(2-Cumyl)-benzaldehyd (98) und 4-(2-Cumyl)-benzylalkohol (99)	147
6.7.2.	Darstellung von 4-(2-Methyldecan-2-yl)-benzoesäure (100)	150
6.8.	Aktivierung der <i>p</i> -substituierten Benzoesäuren	151
6.8.1.	Darstellung von 1-(4-Trimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (111)	151
6.8.2.	Darstellung von 1-(4-Allyldimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (112)	152
6.8.3.	Darstellung von 1-(4-Dimethyloctylsilylbenzoyl)-benzotriazol (113)	154
6.8.4.	Darstellung von 1-(4-Dimethylphenylsilylbenzoyl)-benzotriazol (114)	155
6.8.5.	Darstellung von 1-(4-(4'-Brombutyl)-dimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (115)	156
6.8.6.	Darstellung von 1-(4-(2-Cumyl)-benzoyl)-benzotriazol (116)	157
6.8.7.	Darstellung von 1-(4-(2-Methyldecan-2-yl)-benzoyl)-benzotriazol (117)	158
6.8.8.	Darstellung von 1-(4- <i>tert</i> -Butylbenzoyl)-benzotriazol (118)	159
6.8.9.	Darstellung von 1-(4-Cyanobenzoyl)-benzotriazol (119)	161
6.9.	Derivatisierung der aktivierten Silylbenzoesäuren	162
6.9.1.	Darstellung von 1-(4-Dimethyl-[1,2,3,4,7,7-hexachlor-5- <i>endo</i> -methyl-2-norbornyl]-silylbenzoyl)-benzotriazol (124)	162
6.10.	Derivatisierung der 4-Cyanobenzoesäure	163
6.10.1.	Darstellung von 4-Cyanobenzoesäuremethylester (131)	163

6.10.2.	Darstellung von 4-(1 <i>H</i> -Tetrazol-5-yl)-benzoesäuremethylester (134)	164
6.11.	Anbindung der aktivierten Säuren.....	166
6.11.1.	Holzmodifizierung mit 1-(4-Trimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (111)	166
6.11.2.	Holzmodifizierung mit 1-(4-Allyldimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (112)	167
6.11.3.	Holzmodifizierung mit 1-(4-Dimethyloctylsilylbenzoyl)-benzotriazol (113).....	167
6.11.4.	Holzmodifizierung mit 1-(4-Dimethylphenylsilylbenzoyl)-benzotriazol (114)...	168
6.11.5.	Holzmodifizierung mit 1-(4-(4'-Brombutyl)dimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (115)	168
6.11.6.	Holzmodifizierung mit 1-(4-(2-Cumyl)-benzoyl)-benzotriazol (116)	169
6.11.7.	Holzmodifizierung mit 1-(4-(2-Methyldec-2-yl)-benzoyl)-benzotriazol (117) ...	169
6.11.8.	Holzmodifizierung mit 1-(4- <i>tert</i> -Butylbenzoyl)-benzotriazol (118).....	170
6.11.9.	Holzmodifizierung mit 1-(4-Cyanobenzoyl)-benzotriazol (119)	170
6.12.	Zweitmodifizierungen von erstmodifizierten Proben	171
6.12.1.	Zweitmodifizierung mit Hexachlorcyclopentadien (123).....	171
6.12.2.	Zweitmodifizierung mit Natriumazid (132)	172
6.12.3.	Zweitmodifizierung mit <i>n</i> -Butylthiol (137).....	172
6.12.4.	Zweitmodifizierung mit Benzylthiol (141)	174
7.	Röntgenstrukturanalytik	175
7.1.	1-(4-Trimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (111).....	175
7.2.	4-Cyanobenzoesäuremethylester (131)	176
8.	Anhang.....	178
8.1.	Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4-Trimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (111)	178
8.1.1.	Reaktionen in tr. Dimethylformamid	178
8.1.2.	Reaktionen in tr. Dimethylsulfoxid	180
8.1.3.	Reaktionen in tr. Propylencarbonat	181
8.1.4.	Reaktionen in tr. Dimethylcarbonat	182
8.1.5.	Reaktionen in tr. Nitromethan.....	182
8.1.6.	Reaktionen in tr. 2-Butanon.....	183

8.1.7.	Reaktionen in tr. Ethylenglycol	183
8.1.8.	Reaktionen im Multigramm-Maßstab	184
8.2.	Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4-Allyldimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (112)	186
8.2.1.	Reaktionen in tr. Dimethylformamid	186
8.3.	Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4-Dimethyloctylsilylbenzoyl)-benzotriazol (113)	189
8.3.1.	Reaktionen in tr. Dimethylformamid	189
8.4.	Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4-Dimethylphenylsilylbenzoyl)-benzotriazol (114)	190
8.4.1.	Reaktionen in tr. Dimethylformamid	190
8.4.2.	Reaktionen im Multigramm-Maßstab	191
8.5.	Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4-(4'-Brombutyl)-dimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (115)	193
8.5.1.	Reaktionen in tr. Dimethylformamid	193
8.6.	Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4-(2-Cumyl)-benzoyl)-benzotriazol (116)	194
8.6.1.	Reaktionen in tr. Dimethylformamid	194
8.7.	Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4-(2-Methyldec-2-yl)-benzoyl)-benzotriazol (117)	195
8.7.1.	Reaktionen in tr. Dimethylformamid	195
8.8.	Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4- <i>tert</i> -Butylbenzoyl)-benzotriazol (118)	196
8.8.1.	Reaktionen in tr. Dimethylformamid	196
8.8.2.	Reaktionen im Multigramm-Maßstab	197
8.9.	Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4-Cyanobenzoyl)-benzotriazol (119)	198
8.9.1.	Reaktionen in tr. Dimethylformamid	198
8.10.	Reaktionsparameter der Zweitmodifizierungen	199
8.10.1.	Umsetzungen von erstmodifiziertem Holz mit Hexachlorcyclopentadien (123)	199

8.10.2.	Umsetzungen mit Natriumazid (132)	200
8.10.3.	Umsetzungen mit <i>n</i> -Butylthiol (137)	201
8.10.4.	Umsetzungen mit <i>n</i> -Benzylthiol (141).....	203
9.	Literaturverzeichnis.....	204
10.	Abbildungsverzeichnis	211
11.	Abkürzungs- und Akronymverzeichnis	215
	Danksagung	220

1. Einleitung

Holz gehört zu den ältesten Gebrauchsmaterialien der Menschheit. Von seiner frühesten Verwendung als Brennstoff und Werkzeug an, bis hin zum heutigen Einsatz in Holzspan- und Holzfaserverbundwerkstoffen, hat es seine Stellung als einer der wichtigsten Naturrohstoffe behaupten können.

Laut Global Forest Resources Assessment 2010 umfassten die mit Wald bedeckten Gebiete ca. vier Milliarden Hektar, was etwa 31% der gesamten Landfläche ausmacht. Das beinhaltet einen Holzbestand von 527.0 Milliarden m^3 , wovon in dem Jahr weltweit 3.4 Milliarden m^3 , 0.7%, für die Verarbeitung entnommen wurden. Basierend auf Holzdichten von 400 – 1100 kg/m^3 entspricht dies wiederum einer Masse von 2.3 – 3.4 Milliarden t.^[1-5] Im Vergleich dazu stand 2010 die weltweite Produktion von Getreide bei 2.2 Milliarden t, von Stahl bei 1.4 Milliarden t und von Kunststoffen bei 0.3 Milliarden t.^[6-8] Holz zählt daher nach wie vor mit Berechtigung zu den wichtigsten Erzeugnissen.

Der Grund dafür liegt ohne Zweifel in den vorteilhaften Qualitäten, die das Material in einer großen Bandbreite an Produkten verschiedenster Anwendung, Form, Größe und Verarbeitungsart zugänglich machen. Dabei liefern bereits Artenvielfalt und Umgebungseinflüsse ein Spektrum unterschiedlichster Charakteristika. So ist das Verhältnis von Festigkeit zu Gewicht bedeutend besser als das von Stahl. Die akustischen Eigenheiten werden sowohl zum Schalltransport, bspw. in Musikinstrumenten, als auch zur Schalldämmung genutzt, während niedrige Wärmeleitkoeffizienten λ von 0.09 – 0.19 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ den Gebrauch als Wärmedämmstoff ermöglichen. Neben den traditionellen Einsatzgebieten ist insbesondere das Interesse an der stofflichen Verwertung gewachsen. Ausgehend von der ersten Nutzung als chemischer Rohstoff zur Produktion von u. a. Holzkohle (Eisenverhüttung), Holzteer und Pech (Schiffbau) sowie Pottasche (Glasherstellung), liegt der Blickpunkt nun zunehmend auf der Gewinnung von Basischemikalien und Zwischenprodukten zur weiteren Verarbeitung oder der Produktion maßgeschneiderter nachhaltiger Materialien.^[9]

In seiner Eigenschaft als nachwachsender Rohstoff steht Holz bei entsprechender Pflege über einen nahezu unbegrenzten Zeitraum als Ressource zur Verfügung und kann das ganze Jahr über geerntet werden. Hinzu kommt, dass das Material CO_2 -neutral im Verbrauch ist und seine Gewinnung und Verarbeitung ressourcenschonend sind. Durch seinen biologischen Ursprung kann es leicht in den natürlichen Kreislauf zurückgeführt und durch Abbau in seine Bestandteile zersetzt werden. Dadurch lassen sich Holzprodukte problemlos entsorgen, sobald sie keinen Nutzen mehr haben. Alternativ können sie am Ende

ihres Lebenszyklus der energetischen Verwertung durch Verbrennung zugeführt werden. In der Summe schneiden sie daher in der ökologischen Bewertung hervorragend ab.

1.1. Anatomie des Holzes

Holz ist nicht nur eine chemische Verbindung, ein anatomisches Gewebe oder ein Material.^[10] Vielmehr ist es eine heterogene Komposition, die durch Lebensbedingungen, wie Standort, Klima und Nährstoffversorgung Variationen innerhalb einer Spezies modifiziert werden kann. Solche Unterschiede, basierend auf Entwicklung und Wachstum, zeigen sich in einzelnen Bestandteilen, wie dem physiologisch aktiven Splint- und dem nicht aktiven Kernholz, dem hellen und weichen Früh- und dem dunkleren und festen Spätholz oder der Porenverteilung, und lassen sich z. T. mit bloßem Auge erkennen (Abbildung 1.1). Dies ermöglicht unter anderem artspezifische Zuordnungen bereits im mikroskopischen Bereich (Abbildung 1.2).

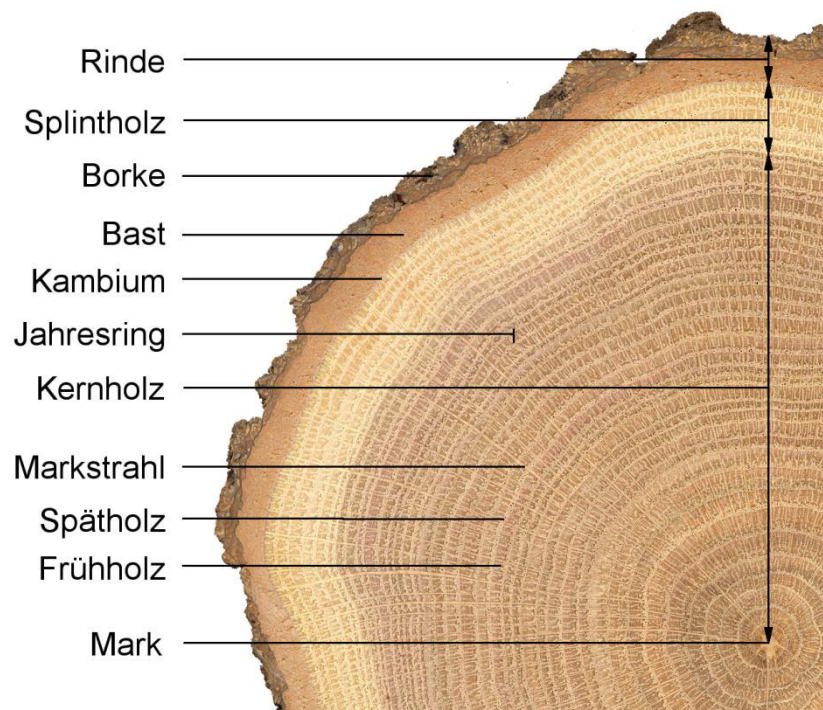


Abbildung 1.1: Transversalschnitt eines Baumstammes.

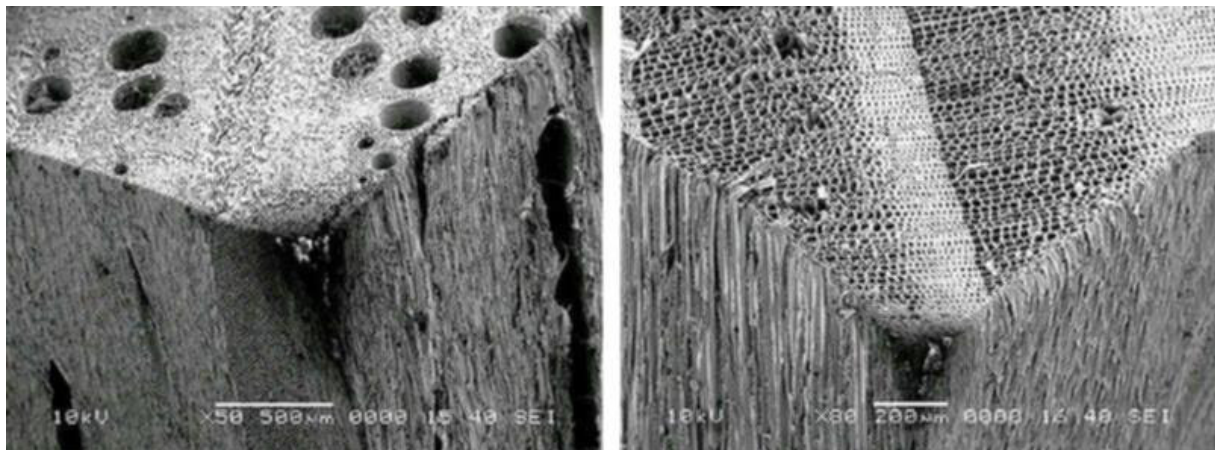


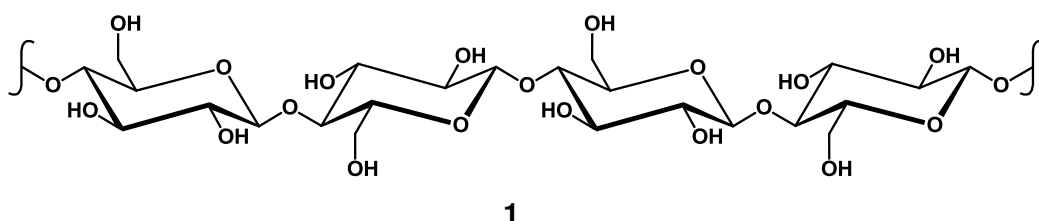
Abbildung 1.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Eiche (links) und Kiefer (rechts).

1.2. Chemische Komponenten

Der Großteil der chemischen Komponenten im Holz lässt sich einer von zwei Gruppen zuordnen.^[11] Auf der einen Seite steht eine Matrix aus den makromolekularen Gerüstsubstanzen Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Sie sind die wesentlichen Elemente der Zellwände und daher in jedem Holz in hohem Maße vertreten. Zum anderen gibt es die Gruppe der Begleit- oder Inhaltsstoffe.

1.2.1. Cellulose

Es wird allgemein angenommen, dass der Kohlenstoffanteil der pflanzlichen Biomasse ungefähr 2.5 Billionen t umfasst.^[12] Geht man davon aus, dass ca. 40% dieses pflanzlichen Kohlenstoffs als Cellulose (1) gebunden ist, lässt sich festhalten, dass die Verbindung mit einem Anteil von etwa 1.0 Billionen t das am häufigsten vertretene und damit bedeutendste Polysaccharid unter den Biopolymeren ist.

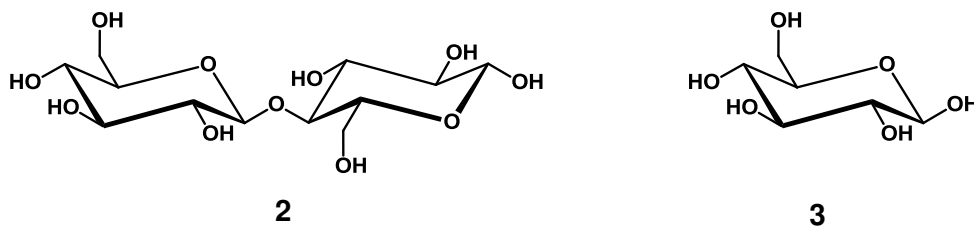


Schema 1.1: Ausschnitt eines Cellulosemoleküls.

Tabelle 1.1: Cellulose-Gehalt von Baumwolle und einigen Baumarten.^[12]

Pflanze	Gehalt [%]
Baumwolle	95
Birke	40
Buche	43
Fichte	43
Kiefer	44
Pappel	53

Chemisch gesehen handelt es sich bei Cellulose um ein isotaktisch angeordnetes unverzweigtes β -1,4-Polyacetal der Cellobiose (**2**), dessen Monomer die β -D-Glucopyranose (**3**) ist.



Schema 1.2: Cellobiose-Einheit (**2**) und β -D-Glucosemonomer (**3**).

Der erreichte Polymerisationsgrad liegt zwischen 300 und 8000, was durchschnittlichen Molmassen von 50.000 bis 500.000 g·mol⁻¹ entspricht.^[12, 13] In Lösung nimmt Cellulose die Form großer Knäuel an, während sich im festen Zustand amorphe und kristalline Regionen abwechseln.

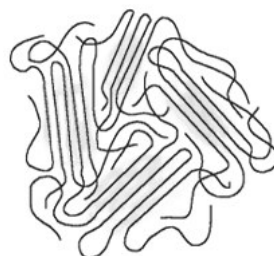


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung amorpher und kristalliner Bereiche der Cellulose.

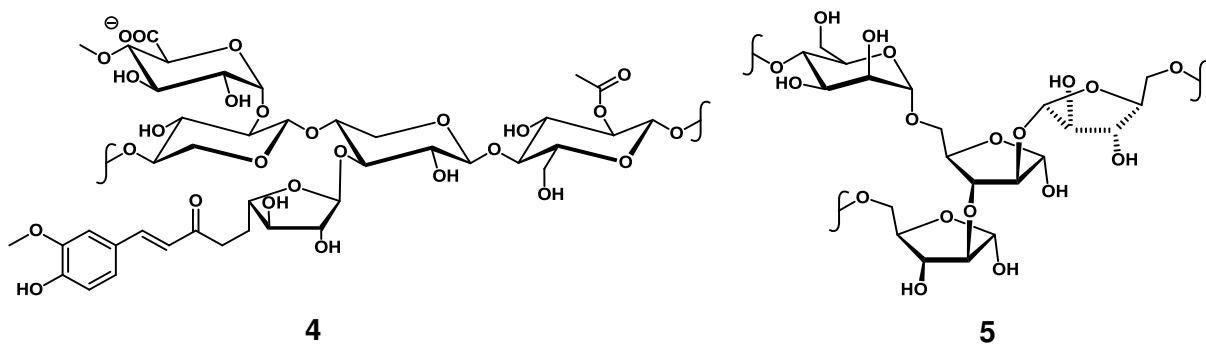
Die ausgebildeten Ketten variieren in ihrer Länge und erhalten eine leichte helicale Krümmung durch inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken, insbesondere durch die Hydroxygruppen in C3- und C6-Position sowie das Pyranoseringsauerstoffatom. Damit nimmt die freie Drehbarkeit der C–C-Einfachbindungen innerhalb des Polymers ab, was zu einer großen Starrheit führt. Die damit vorliegenden stabilen Einheiten bilden die Elementarfibrille, die in Gruppen aus 50 bis 100 Strängen die Grundlage für die Mikrofibrille und Makrofibrille darstellen. Durch diese Elemente wird im Holz eine beträchtliche Zellstabilität erzielt, die sich in einer hohen Biege- und Zugfestigkeit, besonders in Faserrichtung, äußert.

Zwischen den einzelnen Elementarfibrillen befinden sich intermicelläre Räume, die groß genug sind, um Wasser und anderen, ausreichend kleinen, Molekülen passiv Durchgang zu gewähren. Eindringende Moleküle haben zwar kaum einen Einfluss auf den Zusammenhalt der Fibrillen in Längsrichtung. In Querrichtung kann es jedoch gerade bei Wasser und anderen polaren Verbindungen zu Interaktionen mit den Wasserstoffbrücken zwischen den Cellulosemolekülen kommen. Daraus resultiert ein Auseinanderschieben oder Zusammenziehen der Micellarstränge, was sich makroskopisch im Quellungsverhalten des Holzes äußert.

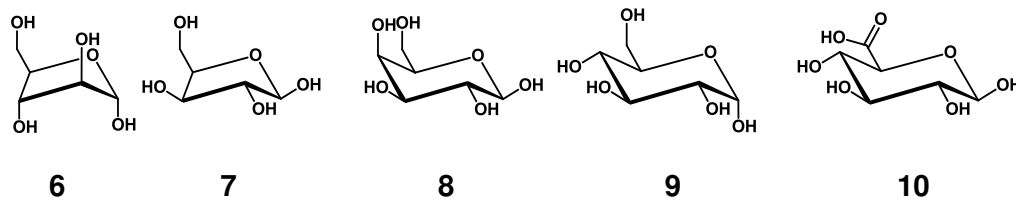
Durch die kristalline Natur des Mikrofibrills ist die Cellulose thermisch stabil und wenig reaktiv. Sie ist relativ hygroskopisch, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, kann aber im stark sauren Medium durch Hydrolyse der β -glycosidischen Bindungen zersetzt werden. Zu den gängigsten Methoden, um Cellulose zu lösen, gehören Kupfersalz- oder Zinkchloridlösungen mit Ammoniak oder Ethylendiamin, eine Mischung aus Dimethylsulfoxid und Paraformaldehyd oder ionische Flüssigkeiten. Darüber hinaus wurden aber auch viele weitere Ansätze veröffentlicht.^[14]

1.2.2. Hemicellulose

Während Cellulose ein für alle Holzarten einheitlicher Bestandteil ist, stellen die Hemicellulosen eine Gruppe uneinheitlicher Polysaccharide wie bspw. Xylane (**4**) und Arabinomannose (**5**) dar. Die grundlegenden Elemente der Polyosen sind Pentosen (z. B. Arabinose (**6**), Xylose (**7**)), Hexosen, (z. B. Galactose (**8**), Glucose (**3**), Mannose (**9**)) sowie deren Uronsäuren (z. B. Glucuronsäure **10**).^[11, 12]



Schema 1.3: Ausschnitt eines Xylan- (4) und eines Arabinomannose-Hemicellulosemoleküls (5).



Schema 1.4: α-D-Arabinose (6), β-D-Xylose (7), β-D-Galactose (8), α-D-Mannose (9), β-D-Glucuronsäure (F).

Die Polyosen sind kurzkettige Makromoleküle, die Polymerisationsgrade von 150 bis 200 erreichen. Sie setzen sich meist aus einem hetero- oder homopolymeren Rückgrat mit kurzen Seitenketten oder unterschiedlichen Verzweigungen zusammen und verfügen über eine größere Anzahl an sauerstofftragenden funktionellen Gruppen. Dadurch erhält die Hemicellulosematrix eine überwiegend amorphe Struktur, was ihr eine höhere Flexibilität und bessere Löslichkeit verleiht, aber eine leichtere thermische Spaltung ermöglicht.

Im Gegensatz zur Cellulose variieren Hemicellulosen in den Holzarten. So finden sich z. B. in Nadelhölzern mehr Galactose- und Mannose-Einheiten sowie Hexosane, während im Laubholz vermehrt Xylose und Pentosane auftreten.

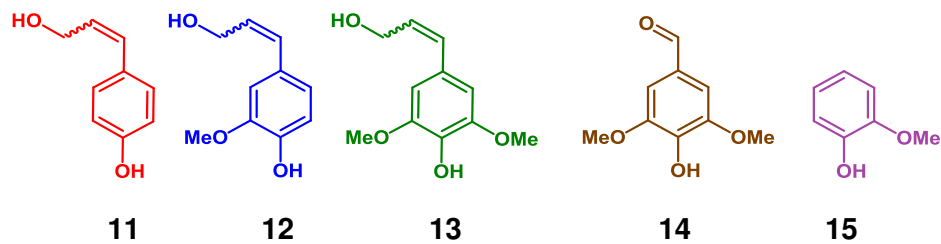
In ihrer Funktion unterstützen Polyosen die Cellulose im Zellwandgerüst und sorgen ebenfalls für eine Verkittung der Zellmembranen.

1.2.3. Lignin

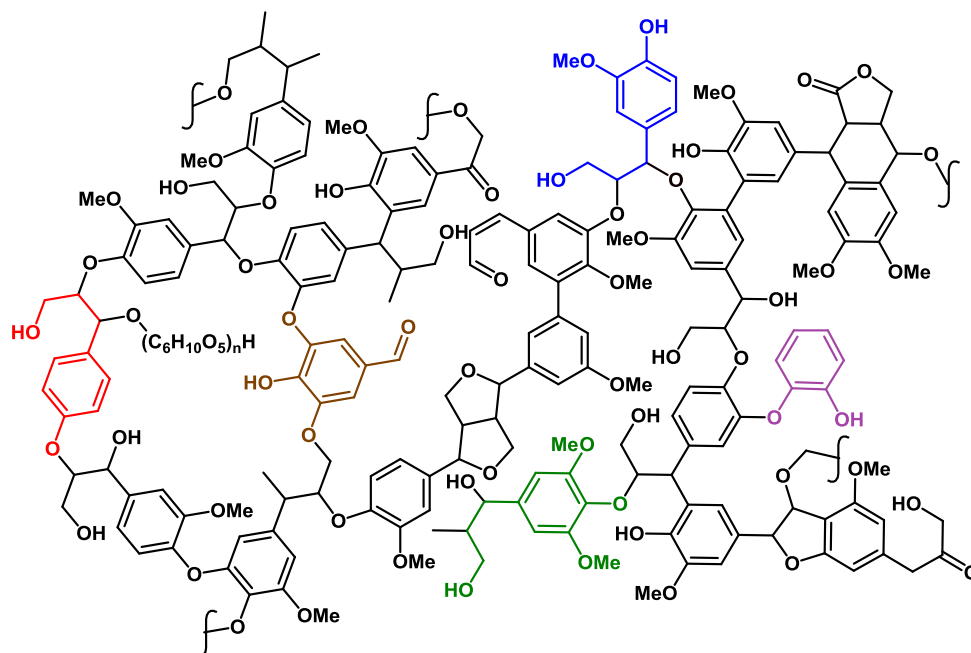
Lignin ist ein komplexes dreidimensional vernetztes Makromolekül und nach der Cellulose das häufigste pflanzliche Polymer.^[11] Seine Einlagerung zwischen den Zellmembranen führt zur zunehmenden Verholzung der Zellen, da die in Verbindung mit Cellulose und Hemicellulose entstehende Matrix eine hohe Druck- und Zugfestigkeit aufweist. Es sind im

Vergleich zu den Polysacchariden verstärkt aromatische und bicyclische Komponenten und weit weniger polare Gruppen vorhanden, wodurch Lignin hydrophober und kaum quellbar ist.

Die Biosynthese erfolgt im Wesentlichen aus den Phenylpropanen *p*-Cumaryl- (11), Coniferyl- (12) und Sinapylalkohol (13) sowie den Derivaten Syringaldehyd (14) und Guajakol (15).^[11, 12]



Schema 1.5: Lignin-Bausteine *p*-Cumaryl- (11), Coniferyl- (12) und Sinapylalkohol (13) sowie Syringaldehyd (14) und Guajakol (15).



Schema 1.6: Strukturausschnitt eines Ligninmoleküls.

Ähnlich der Hemicellulose schwankt auch der Anteil des Lignins im Holz mit dessen Ursprung und den Wachstumsbedingungen. So weisen Nadelhölzer überwiegend Guajacyl-einheiten auf, während das Lignin in Laubhölzern zu fast 50% aus Syringyleinheiten besteht. Der Gehalt ist aber nicht nur von Art zu Art, sondern auch von Baumteil zu Baumteil und selbst innerhalb von Zellwänden sehr unterschiedlich.

1.2.4. Begleitstoffe

Die als Begleitstoffe bezeichneten akzessorischen Substanzen umfassen die nicht-strukturgebenden Bestandteile des Holzes.^[11] Aufgrund ihrer hohen Bandbreite an verschiedenen niedermolekularen Verbindungsklassen erfolgt meist nur eine Einteilung in die organischen Extraktstoffe und anorganischen Aschen (Salze, Mineralstoffe).

Unter den Extraktstoffen werden die hydrophoben Komponenten zusammengefasst, die sich über eine Extraktion aus dem pflanzlichen Material entfernen lassen. Dazu gehören vor allem Harze, Gerbstoffe, Fette und Wachse, aber auch diverse aromatische (Alkaloide, Flavone, Chinone, Lignane, Phenole) und nichtaromatische Verbindungen (Alkaloide, Glyceride, Kohlenhydrate, Terpene).

Die Aschen beinhalten Salze von Calcium, Kalium und Magnesium sowie verschiedene Spurenelemente (u. a. Bor, Eisen, Mangan).

Die Begleitstoffe variieren in ihrem Gehalt ähnlich wie die Gerüstsubstanzen, stellen in der Regel aber den kleinsten Anteil. Dennoch sind sie für die Pflanze von großer Bedeutung. Die Terpene bieten durch ihren bakteriziden und fungiziden Charakter bei lebendem Holz einen gewissen Schutz vor mikrobiellen Angriffen. Harze dienen vor allem dem Wundverschluss, während einige polyphenolische Vertreter unter den Gerbstoffen als Antioxidantien gegen oxidativen Stress wirken.

1.3. Nachteile des Rohstoffs Holz

Der Vorteil der biologischen Abbaubarkeit ist gleichzeitig der größte Nachteil von Holz, da die Zerstörung der drei Kernkomponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin die Holzeigenschaften erheblich verschlechtert.^[15] So ergeben sich wesentliche Veränderungen, wenn die Zellwandpolymere Hitze (Pyrolyse), Feuchtigkeit (Dimensionsveränderungen) oder UV-Strahlung (Verwitterung) ausgesetzt sind oder von Schadorganismen (Fäulnis) befallen werden.

1.3.1. **Physikalische Beeinflussung**

Wenn Holz hohen Temperaturen ausgesetzt wird, kommt es in zunehmendem Maße zu dehydratisierenden, oxidativen und pyrolytischen Vorgängen in der Substanz. Dabei bauen sich Cellulose und Hemicellulose recht schnell ab. Durch seinen deutlich geringeren Anteil an funktionellen Gruppen ist Lignin stärker als die beiden anderen Strukturpolymere an der Verkohlung beteiligt, die das Material vor weiterem thermischem Zerfall schützt.

UV-Licht sorgt in erster Linie für eine photochemische Zersetzung von Lignin. Die freigelegten Cellulose- und Hemicellulosebestandteile werden von der Strahlung zwar nicht beeinflusst, können aber ausgewaschen werden, wodurch tiefer liegendes Lignin angreifbar wird. Die Folge ist eine stetige Verwitterung des Materials.

Weitere Probleme, die sich durch die Verwendung von Holz ergeben, lassen sich in den meisten Fällen auf dessen Feuchtigkeitsgehalt (EMC) zurückführen. Verändert sich dieser, wirkt sich das auf die Holzdimension aus. Ursache sind Wechselwirkungen der Wassermoleküle mit den Wasserstoffbrücken zwischen den Celluloseketten, wodurch die Zellwände quellen oder schwinden und die strukturelle Stabilität auf molekularer Ebene ab- oder zunimmt.

1.3.2. **Biologische Schädigung**

Durch eine gewisse Mindestfeuchtigkeit wird gleichzeitig eine günstige Umgebung für die Kolonisierung durch Schädlinge, z. B. Insekten oder Pilze, geschaffen.

Die Gruppe der Insekten, zu deren Vertretern verschiedene Käfer- und Termitenarten gehören, werden nach ihrem Lebensraum in Frisch- und Trockenholzschädlinge untergliedert.^[16] Das befallene Holz wird meist unabhängig von seiner chemischen Zusammensetzung durch die Kauwerkzeuge in kleinere Teile zerlegt und nach der Aufnahme im Verdauungstrakt von Bakterien in für den Organismus verwertbare Substanzen zersetzt. Obwohl solch eine Besiedlung häufig durch äußere Anzeichen z. B. kreisrunde Löcher von 1 – 2 cm Durchmesser oder Verdauungsrückstände erkennbar ist, entstehen große Schäden und den Schädlingen ist je nach Art ohne korrekte Vorbeugung nur unter enormem Aufwand beizukommen.



Abbildung 1.4: Befall von Holz durch eine Larve des Scheibockkäfers (links) und Termiten (rechts).

Im Gegensatz zu den Insekten werden Pilze nach der Art ihrer Schädigung eingeteilt. Dabei spiegelt sich das jeweilige Schadbild bereits im Namen wieder. Braunfäule verursachende Pilze, wie der *Coniophora puteana*, spalten bei ihrem Befall nur die Stränge der polymeren Kohlenhydrate Cellulose und Hemicellulose. Dadurch verliert das Holz seine Festigkeit. Es verfärbt sich braun und zeigt den typischen Würfelbruch, wobei Bruchstücke bereits mit den Fingern leicht zu Pulver zerrieben werden können. Demgegenüber greifen Weißfäulepilze, wie der *Trametes versicolor*, verstärkt das Lignin an. Da die Celluloseketten weitgehend unangetastet bleiben, behält das Holz seine Festigkeit, verfügt aber nur noch über eine geringe Steifigkeit und nimmt eine weißliche Färbung an.

Eine weitere Gruppe stellen die Bläuepilze dar, die mit ihren Hyphen die Lumina der Holz-zellen besiedeln und so eine optische Blau- bzw. Graufärbung bewirken. Anders als Erreger der Braun- und Weißfäule ernähren sich diese Organismen nur von den Holzinhaltstoffen, können aber die Strukturpolymere nicht verwerten. Sie verursachen daher keinen Materialabbau, sondern sorgen lediglich für eine Verfärbung.

Im Vergleich zur Kolonisierung durch tierische Schädlinge wird ein Pilzbefall meist erst dann erkannt, wenn bereits eine weitreichende Schädigung der Substanz vorliegt und insbesondere im Fall von Bauholz Ersatz bereitgestellt werden muss.



Abbildung 1.5: Befall von Holz durch Braunfäule, Weißfäule und Bläue erregende Pilze (v. l. n. r.).

1.4. Holzschutz durch Modifizierung

In der Vergangenheit wurde versucht, diese Probleme je nach Anwendungsgebiet auf verschiedene Arten zu lösen. Insbesondere für Gebrauchsgegenstände war dabei lange Zeit der Einsatz von natürlich dauerhaften und dimensionsstabilen Harthölzern, besonders tropischer Herkunft, üblich.

Ende der 1830er Jahre entwickelte BETHELL ein Verfahren zur Imprägnierung von Gleisschwellen und Masten mit Steinkohleteer.^[17] Im frühen 20. Jahrhundert richtete sich das Interesse von Wirtschaft und Wissenschaft vor allem auf die Anwendung wasserbasierter Systeme mit Arsenaten, Chromaten, Fluoriden und Nitrophenolen. Zu den bekanntesten gehörte dabei das in Indien von SONTI KAMESAM entwickelte sogenannte ASCU-System, das exzellente Erhaltungseigenschaften aufwies.^[18] Dieses System enthielt Verbindungen der drei Elemente Kupfer, als primäres Fungizid, Arsen, als sekundäres Fungizid und Insektizid, und Chrom, als Fixiermittel und UV-Schutz. Die Nutzung der CCA-Methode (chromated-copper-arsenate) ging erst mit Beginn des 21. Jahrhunderts zurück, als vermehrt Bedenken über das Auswaschen von Chrom und Arsen aus dem behandelten Holz oder ihren Eintrag in die Biosphäre durch biologischen Holzabbau aufkamen.^[19] Gesundheitliche Erwägungen und ein wachsendes Umweltbewusstsein führten schließlich zu einem neuen Interesse für effiziente und gleichzeitig ungefährliche Methoden zur Holzmodifizierung.

1.4.1. Physikalische Methoden

1.4.1.1. Thermische Modifizierung

Die kommerziell am weitesten entwickelte Methode im Bereich physikalischer Verfahren ist die thermische Holzmodifizierung. Der Schwerpunkt liegt hier auf Dehydratation durch kontrolliertes Erhitzen, um die Hydrophilie des Materials herabzusetzen. Aufgrund eingeschränkter Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen wird damit einerseits das Quellverhalten positiv beeinflusst, andererseits wird Schädlingen durch die herabgesetzte Holzfeuchte eine wesentliche Grundlage zur Besiedelung entzogen. Im Allgemeinen wird im Temperaturbereich von 180 – 260 °C gearbeitet, wobei die Heizdauer, die Reaktionsatmosphäre, der Feuchtigkeits- und der Sauerstoffgehalt variabel sind. Bei niedrigen Temperaturen werden vor allem Wasser und leichtflüchtige Extrakte entzogen. Ab 120 °C werden auch zunehmend CO, CO₂ und Wasser als Produkte durch Zellwandzer-

setzung entfernt. Als vorteilhaft erweisen sich bei derart behandelten Hölzern besonders die dimensionale Stabilität (ASE) und die verminderte Wassersorption. Gleichzeitig muss aber berücksichtigt werden, dass diese Verbesserungen mit einer Abnahme der Materialstärke verbunden sind und das Holz somit für Aufgaben mit mechanischer Belastung weniger geeignet ist. Bei Hölzern, die mit Temperaturen über 150 °C behandelt wurden konnte auch ein geringerer Pilzbefall festgestellt werden.^[10]

1.4.1.2. Modifizierung durch Imprägnierung

Obwohl bei der Imprägnierung Chemikalien für die Modifizierung eingesetzt werden, ist die Wechselwirkung mit der Holzstruktur häufig eher physikalischer Natur. Das Ziel ist es, die Zellwände mit einer hydrophoben Schutzschicht zu versehen.

ROUSSEL *et al.* tränkten Kiefernholz mit einer Mischung aus Maleinsäure und Polyglycerin und erwärmten es über Nacht auf 80 °C.^[20] Eine Reaktion mit den Komponenten der Zellwand wird nicht beschrieben. Unter den gegebenen Bedingungen kann aber davon ausgegangen werden, dass eine Veresterung von Holzhydroxylgruppen stattfindet.

Des Weiteren kommen häufig natürliche Baumharze (NATwood®), Kunstharze (Melamin- oder Phenolharze), stärkebasierte Verbindungen (z. B. Maltodextrin mit Methylharnstoff als Vernetzer) oder Wachse (Paraffine, Silikone) zum Einsatz.^[21]

Um eine Imprägnierung zu erreichen, sind grundsätzlich zwei Wege weit verbreitet. Zum einen besteht die Möglichkeit, das zu behandelnde Holz mit einer Monomerlösung zu tränken und diese im Anschluss zur Polymerisation anzuregen, wodurch das Reagenz effektiv in der Mikroporenumgebung der Zellwand eingeschlossen wird. Zum anderen kann man mit einem gelösten Imprägnanten tränken, der durch Entzug des Lösungsmittels innerhalb der Zellstruktur immobilisiert wird. Da viele Substanzen einen höheren Durchmesser besitzen als die Zellwandporen, ist die Voraussetzung für eine erfolgreiche Modifizierung das Quellen der Zellwand. Moleküle mit der Fähigkeit, Wasserstoffbrücken aufzubrechen bzw. auszubilden sind in der Lage, dieses Quellen hervorzurufen und besitzen somit ein besseres Eindringvermögen. Reagenzien, die über diese Fähigkeit nicht verfügen, werden in Trägerlösungen eingebracht, die ihrerseits für die nötige Ausdehnung der Zellwandstrukturen sorgen.

Vorteilhaft an dieser Behandlungsmethode ist der dauerhaft gequollene Zustand der Zellwände, was zu besserer Dimensionsstabilität führt. Durch das Besetzen der Poren mit Molekülen des Imprägnierungsmittels wird zusätzlich das Einlagern von Wasser verhindert.

Die Hygroskopie sinkt und den meisten Bakterien und Pilzen wird die Lebensgrundlage entzogen.

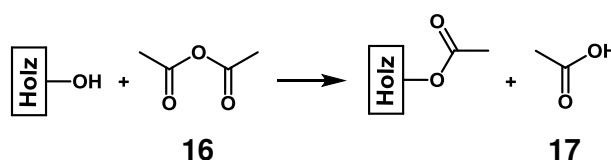
1.4.2. Chemische Verfahren unter Ausbildung kovalenter Bindungen

Basierend auf den Erkenntnissen über den Feuchtigkeitsgehalt liegt der Ansatz der meisten neueren Holzmodifizierungen darin, die Chemie der Zellwandpolymere zu beeinflussen und damit die mittlere Holzfeuchte (EMC) herabzusetzen. Die Grundlage ist dabei die sogenannte Pfropfung, die Reaktion mit den Hydroxylgruppen der Zellwand. Je nach Verfahren wird dabei die Anbindung einzelner Moleküle oder eine Quervernetzung unter den Makromolekülen erreicht. Gegenwärtig ist noch nicht einwandfrei geklärt, welches Strukturpolymer den höchsten Anteil an kovalenten Bindungen eingeht oder ob eine gleichmäßige Verteilung zwischen Cellulose, Hemicellulose und Lignin vorliegt.^[22]

Bisher sind die meisten der nachfolgend dargestellten Methoden allerdings noch ungeeignet für eine direkte industrielle Anwendung. Dies liegt zu großen Teilen am Einsatz kostenintensiver, giftiger oder anderweitig schädlicher Reagenzien, der intermediären Zersetzung des Holzsubstrats oder Reaktionsbedingungen, die in größerem Maßstab schwer umzusetzen sind.

1.4.2.1. Acetylierung

Die chemische Modifizierung von Holz durch Acetylierung, erstmals erwähnt 1928 bei FUCHS, HORN und SUIDA, ist der bisher am häufigsten untersuchte und mittlerweile auch technisch eingesetzte Prozess (Accoya®).^[23-25]



Schema 1.7: Veresterung von Holz mit Acetanhydrid (16).

Hintergrund ist die Veresterung von Hydroxylgruppen des Substrates mit Acetanhydrid (16). Dabei fallen 50% des Substrates als Nebenprodukt in Form der Essigsäure (17) an, die sich

durch Extraktion nicht vollständig entfernen lässt. Dadurch behält das modifizierte Holz einerseits einen gewissen Essiggeruch bei, andererseits kann die freie Säure bei höheren Temperaturen zur Zersetzung der Polysaccharidkomponenten führen und in Anwesenheit von Wasser die Deacetylierung katalysieren. MILITZ und BECKERS schlugen diesbezüglich vor, im großtechnischen Prozess nicht verbrauchtes Anhydrid zurückzuführen und gebildete Essigsäure mit Keten (**18**) in verwertbares Acetanhydrid umzusetzen.^[26]

Den erwähnten Nachteilen stehen die deutlich verbesserten Eigenschaften des Produktes gegenüber. Das acetylierte Holz nimmt kaum noch Feuchtigkeit auf, wodurch die Dimensionsstabilität stark verbessert wird.^[27] Auch die Resistenz gegenüber biologischem Abbau konnte erheblich gesteigert werden. So beschrieben PETERSON und THOMAS sowie TAKAHASHI, dass der Gewichtsverlust durch Braun- und Weißfäule im Vergleich zu Versuchen mit unmodifiziertem Holz erheblich geringer war.^[28, 29] IMAMURA konnte ähnliche Erfolge bei den Termitenarten *Coptotermes formosanus* und *Reticulitermes speratus* erzielen, die bei Forced-Feeding-Tests eine geringere Angriffs- und erhöhte Sterblichkeitsrate innerhalb weniger Wochen aufwiesen.^[30, 31] LEARY und BECKERS zeigten zudem, dass acetylierte Holzstrukturen eine höhere UV-Beständigkeit besaßen.^[32, 33] IMAMURA stellte diese Beobachtung in Relation zum Massengewinn, dem WPG-Wert.^[34] Nicht zuletzt ist das Argument zu berücksichtigen, dass die Modifizierung ohne toxische Substanzen und weitgehend umweltfreundlich erfolgt und somit das Endprodukt weiterhin dem Recycling oder der Entsorgung zugänglich ist. Basierend auf diesen Ergebnissen werden die Nachteile der Anhydridmethode allgemein in Kauf genommen.

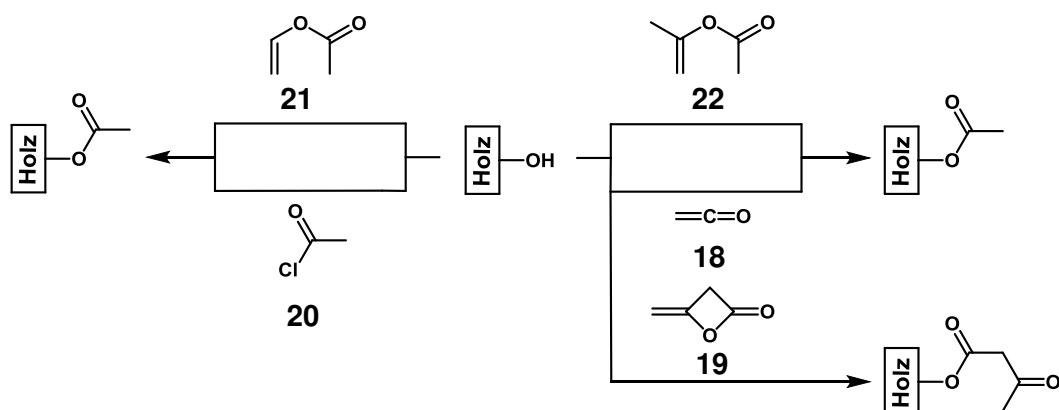
Alternative Möglichkeiten zur Verwendung von Acetanhydrid wurden von JEBRANE und SÈBE, ÖZMEN *et al.*, ROWELL *et al.*, SINGH *et al.* und TERYAMA veröffentlicht (Schema 1.8).^[35-39] Die vorgeschlagenen Reagenzien erzeugten aber neue Probleme.

Keten erforderte durch seine hohe Entzündlichkeit und Giftigkeit besondere Vorsichtsmaßnahmen. Eine wasserfreie Umgebung war unabdingbar, da bereits kleinste Mengen Feuchtigkeit zu Substratverlust führten. Das bei Raumtemperatur durch Dimerisierung gebildete Diketen (**19**) sorgte zudem für die Bildung eines Nebenproduktes und damit verringerte Acetylierungsausbeuten.

Feuchtigkeitsausschluss war auch beim Essigsäurechlorid (**20**) erforderlich, da mit der sonst gebildeten Essigsäure aufgrund geringerer Reaktivität nur eine geringe Modifizierungsrate erreicht wurde. Intermediär gebildeter Chlorwasserstoff führte zudem zum Materialabbau in den Holzproben.^[40]

Vinylacetat (**21**) vermied zwar ebenfalls das Problem der Essigsäurebildung, wurde aber als krebserregend eingestuft. Aus der Veresterung ging neben dem Produkt auch Acetaldehyd hervor, welcher ebenfalls als giftig gilt.

Eine neuere Arbeit von HÖGLINGER zeigte, dass sich das Problem der Essigsäurereste durch Reagenzien wie Isopropenylacetat (**22**) umgehen ließe.^[41]



Schema 1.8: Alternative Acetylierungswege von Holz.

1.4.2.2. Weitere Möglichkeiten der Veresterung

Neben Essigsäureanhydrid (**16**) wurden in der Forschung auch weitere Anhydride untersucht. LI *et al.* zeigten durch die Verwendung von Butan- (**23**), Hexan- (**24**), Isobutan- (**25**) und Propionsäure (**26**) eine Abhängigkeit der Reaktivität von der Kettenlänge.^[42] DAWSON *et al.* erweiterten das Spektrum u. a. um aromatische Ringsysteme wie Benzoe- (**27**), Phthalsäureanhydrid (**28**) und das Dianhydrid (**29**) der Pyromellitsäure.^[43]

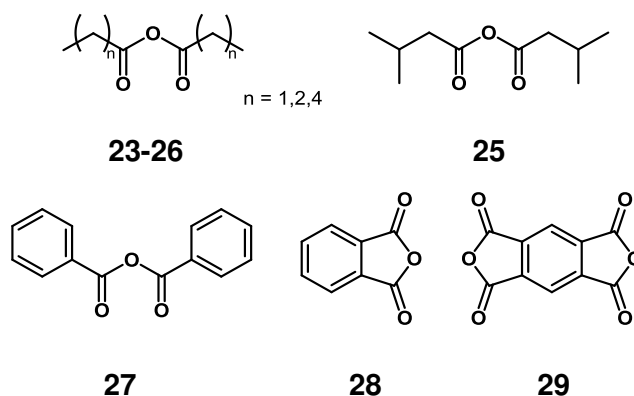
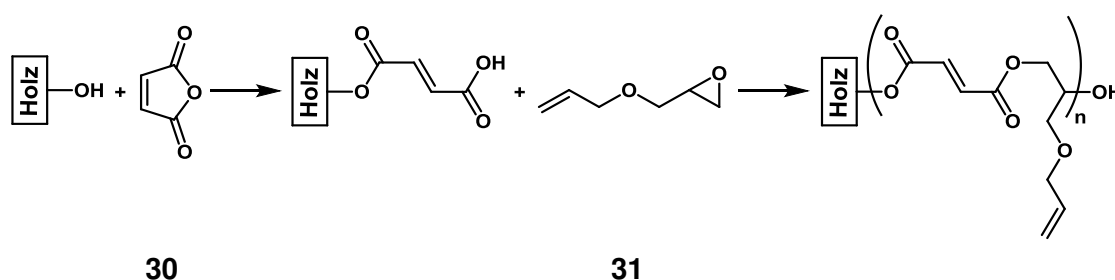


Abbildung 1.6: Weitere untersuchte Anhydride.

In allen Fällen wurden auch entsprechende vorteilhafte Veränderungen bei der Dimensionsstabilität oder der Resistenz gegenüber biologischen Angriffen festgestellt, die jedoch in ihrem Umfang nicht vergleichbar mit den verbesserten Eigenschaften des acetylierten Holzes waren.

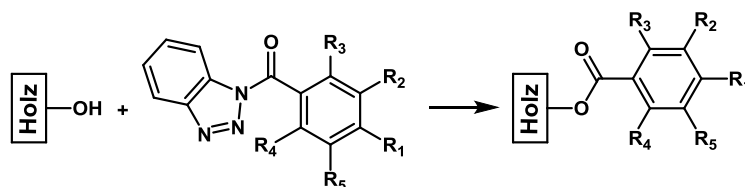
MATSUDA *et al.* stellten zudem eine Möglichkeit vor, mit Anhydriden und Oxiranen funktionelle Gruppen in das Holz einzubringen, die Ausgangspunkte für weiterführende Reaktionen und Quervernetzungen boten.^[44-46]



Schema 1.9: Oligomerisierung am Holz durch mehrfache Veresterung mit MSA (**30**) und AGE (**31**).

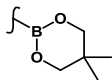
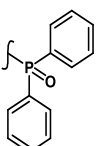
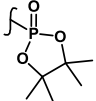
Auch Isocyanate wurden für die Veresterung von Holz genutzt.^[47-51] Zwar wurden dabei keine substratersetzenden Nebenprodukte erhalten, doch bedingte die wasserempfindliche Natur dieser Substanzklasse in Analogie zu den Ketenen eine wasserfreie Reaktionsumgebung, um die vorzeitige Zersetzung der Edukte zu vermeiden.

Eine neue Modifizierungsmethode wurde 2009 von KAUFMANN und NAMYSLO vorgestellt.^[52] Dabei wurden die makromolekularen Hydroxylfunktionen von Holzchips und später Hanffasern unter Verwendung einer durch 1*H*-Benzotriazol aktivierten aromatischen Säure verestert. Auf diesem Weg gelang es zahlreiche unterschiedlich heterosubstituierte Benzoesäurederivate mit teils hohen WPG-Werten anzubinden (Tabelle 1.2).^[22, 53-55]



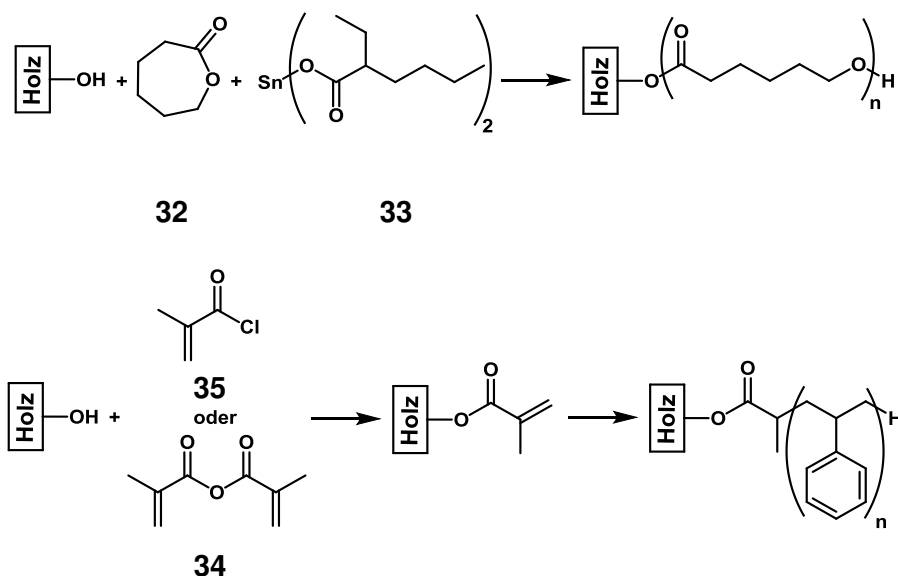
Schema 1.10: Anbindung benzotriazolylaktivierter Benzoesäurederivate an Holz.

Tabelle 1.2: Massenzunahmen für ausgewählte Modifizierungsreagenzien.

R₁	R₂	R₃	R₄	R₅	WPG [%]
	H	H	H	H	25.2
Br	H	H	H	H	26.9
F	F	F	F	F	28.4
	H	H	H	H	26.3
	H	H	H	H	19.8
F	H	H	H	H	30.8
H	F	H	H	F	25.3
F	H	H	F	H	32.9

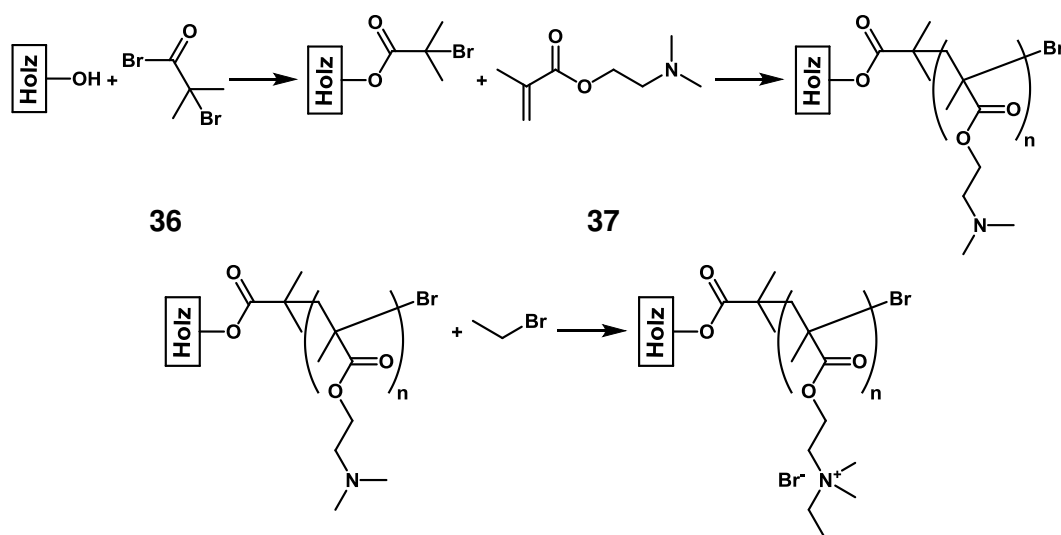
2014 berichteten ERMEYDAN *et al.* zudem von der Umsetzung von Holz mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid.^[56] Dies diente dem Zweck der Herabsetzung der Hydrophilie und erlaubte eine bessere Imprägnierung der Holzmatrix mit Styrol. Mit der anschließenden Polymerisation konnten so WPG-Werte bis zu 52% erzielt werden. Die Anwesenheit von Polystyrol wurde mit Raman-Mikroskopie und Spektroskopie sowie REM-Aufnahmen belegt. Dieses Modifizierungskonzept wurde im selben Jahr auf die Propfcopolymerisation ausgedehnt.^[57, 58] Dabei wurde zum einen ϵ -Caprolacton (**32**) mit Dioctozinn (**33**) als Initiator durch eine Ringöffnungspolymerisation an die OH-Gruppen gebunden. Zum anderen wurden die Strukturmoleküle des Holzes durch MetHOAcrylanhydrid (**34**) und -chlorid (**35**) um entsprechende funktionelle Gruppen erweitert, an denen im Anschluss eine Polymerisation mit Styrol erfolgte. Die so erzeugten Hybridmaterialien zeigten eine unterschiedliche Verteilung der Polymere in den Zelllumen sowie eine geringere Hydrophilie und damit eine bessere Dimensionsstabilität. Im Falle der Caprolactonmodifizierung ließ sich zudem die ökologische Unbedenklichkeit der Holzproben erhalten.

Ein anderer vorgestellter Ansatz ist die Grafting-from-Polymerisation, ausgehend von der mit den Zellwandhydroxylgruppen verbundenen Initiatorverbindung 4,4'-Azobis(4-cyano)penta-noylchlorid.^[59]



Schema 1.11: Reaktionsschema für Polymerisationen am Holz.^[57, 58]

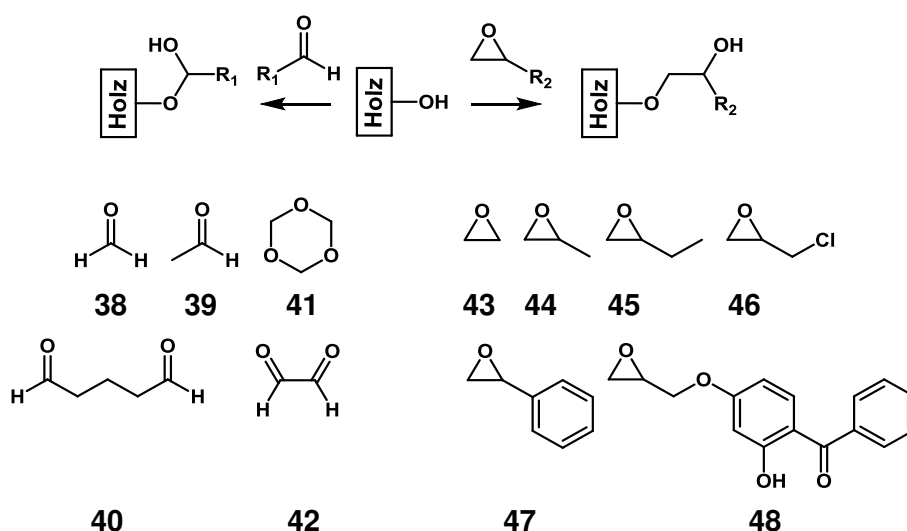
Yu *et al.* stellten ebenfalls die Anbindung von α -Bromisobutyrylbromid (**36**) in Verbindung mit einer Grafting-To-Polymerisation mit *N,N*-Dimethylaminoethylmethacrylat (**37**, DMAEMA) vor. In einem dritten Schritt folgte die Quaternisierung des eingeführten Stickstoffs mit Ethylbromid.^[60] Als Konsequenz der Modifizierung konnte eine antibakterielle Wirkung gegenüber *Escherichia coli* erzielt werden, was jedoch mit einer Verringerung der thermischen Stabilität verbunden war.



Schema 1.12: Drei-Schritt-Modifizierung mit α -Bromisobutyrylbromid (**36**), *N,N*-Dimethylaminoethylmethacrylat (**37**) und Ethylbromid.

1.4.2.3. Veretherung

Als Alternative zur Veresterung wird die Modifizierung oft auch in Form einer Veretherung durchgeführt. Hierbei wurden unter anderem Aldehyde (z. B. **38** und **39**), Dialdehyde (z. B. **40** und **42**) und Trioxan (**41**) untersucht, bei denen die ursprüngliche Reaktivität ähnlich wie bei nicht-aktivierten Carbonsäuren unzureichend für Anbindungen war.^[61-64] Die Resultate ließen sich aber über saure Katalyse durch minimale Mengen an Schwefeldioxid, Zinkchlorid, Salz- oder Salpetersäure gezielt verbessern. Auch hier war insbesondere beim Acet- (**39**) und Formaldehyd (**38**) eine Quervernetzung feststellbar.

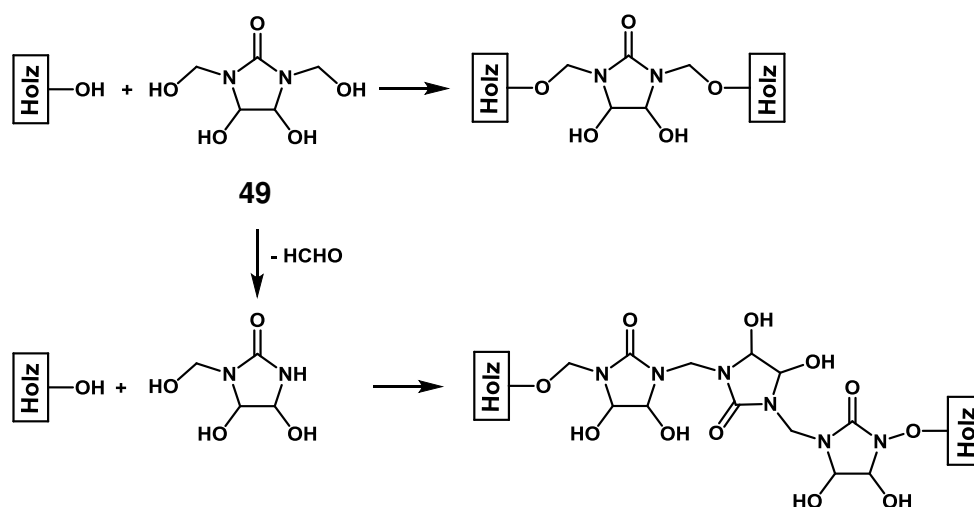


Schema 1.13: Allgemeines Reaktionsschema für die Modifizierung mit Aldehyden und Epoxiden und untersuchte Verbindungen.

In weiteren Arbeiten wurden Modifizierungen auch mit Epoxiden durchgeführt. McMILLIN zeigte dabei, dass der Einsatz von 1,2-Epoxyethan (**43**) sowohl mit als auch ohne Triethylamin als Katalysator zu einer Erhöhung der Dimensionsstabilität führte.^[65] Eine konkrete chemische Bindung wurde angenommen, wobei die Einschränkung gemacht wurde, dass die verbesserten Eigenschaften auch einem in der Holzmatrix frei vorliegenden Polymer zugrunde liegen könnten. ROWELL und GUTZMER nutzten 1,2-Epoxypropan (**44**) und -butan (**45**) sowie Epichlorhydrin (**46**) und Styrolepoxid (**47**), und erzielten mit WPG-Werten von 20% bis 30% Steigerungen der Dimensionsstabilität bis 70%.^[66] CHEN konnte zudem eine biologische Aktivität des Epichlorhydrins (**46**) gegenüber dem Braunfäulepilz *Gloeophyllum trabeum* nachweisen.^[51] Sehr gute Ergebnisse erzielten auch NILSSON und ROWELL mit einem WPG von 24% für Butylenoxid (**45**) gegenüber dem Erreger *Fomitopsis pinicola*.^[67] Sie berichteten aber auch von Rissen in der interzellulären Mittellamelle, durch die der Pilz eindringen konnte. Die Risse wurden auf die hohe chemische Modifizierung zurückgeführt. WILLIAMS

untersuchte den Einfluss von 2-Hydroxy-4-(2,3-epoxypropoxy)-benzophenon (**48**), einem UV-Absorber.^[68] Obwohl eine Massenzunahme nicht festgestellt werden konnte, ließ sich die Anbindung durch IR-Spektroskopie besonders anhand der Veränderungen im Bereich der Carbonylstreckschwingung nachweisen. Zusätzlich wurde eine erhöhte UV-Stabilität bei den Proben festgestellt, die in einem beschleunigten Verwitterungstest über einen Zeitraum von 400 bis 1000 Stunden der Bestrahlung durch eine Xenon-Gasentladungslampe ausgesetzt waren.

Von besonderer Bedeutung sind die Veretherung der Holzstrukturpolymere mit Alkoholen, insbesondere Dimethyldihydroxyethylenharnstoff (DMDHEU, **49**) und Furfurylalkohol (**50**). DMDHEU, ursprünglich in der Textilindustrie eingesetzt, wird seit 1960 in Verbindung mit verschiedenen Katalysatoren bei Holzmodifizierungen untersucht.^[64] Dabei wurden schon früh positive Ergebnisse bei der Schädlingsresistenz speziell gegenüber dem Braunfäuleverursachenden Pilz *Coniophora puteana* erzielt und später auch auf andere Erreger wie *Tyromyces palustris* (Braunfäule), *Trametes versicolor* (Weißfäule) und *Aureobasidium pullulans* (Weißfäule) übertragen.^[69-72] YUSUF *et al.* stellten darüber hinaus in „Forced-Feeding“-Tests nur eine geringere Veränderung im Gewichtsverlust (12% gegenüber den 15% der Blindprobe) bei gleichzeitigem Anstieg der Termitensterblichkeitsrate auf 100% fest. Auftretende Quervernetzungen des Reagenzes mit den Zellwandmolekülen wurden 1994 von YASUDA, MINOTA und NORIMOTO basierend auf Messungen der akustischen Eigenschaften, der Gleichgewichtsfeuchte und der Dimensionsstabilität vorgeschlagen.^[73, 74] Seit 2003 wurde an der Universität Göttingen in einem Projekt mit der BASF SE eine Behandlung von Massivholz entwickelt, die unter dem Produktnamen Belmadur[®] vermarktet wird.



Schema 1.14: Möglichkeiten der Quervernetzung durch DMDHEU (**49**).

Im gleichen Zeitraum wie DMDHEU fand auch Furfurylalkohol (**50**) Eingang in das Gebiet chemischer Modifizierungen von Holz. Die erste Erwähnungen finden sich 1955 bei GOLDSTEIN, sowie GOLDSTEIN und DREHER, die eine mit der Behandlung einhergehende Erhöhung der Dimensionsstabilität sowie der Beständigkeit gegenüber Basen und Säuren bei gleichzeitiger Abnahme der Flexibilität und Schlagfestigkeit beschreiben.^[75, 76] Eine Untersuchung der Auswirkung der Furfurylierung auf die biologische Resistenz wurde u. a. von WESTIN *et al.* und LANDE *et al.* 2004 vorgenommen.^[77, 78] In den Berichten wurden die Ergebnisse von Labortests mit Reinkulturen, Bodentests in Feld- und Waldböden, Nahboden- und Gewächshaustests sowie Tests in Seewasser vorgestellt. Dabei zeigten sich besonders bei hohen Modifizierungsgraden teils hervorragende Widerstandsfähigkeiten gegenüber Schädlings- und Witterungseinflüssen. Dem gegenüber konnte keine erhöhte Ökotoxizität nachgewiesen werden. So wurden bei Verbrennung der behandelten Proben keine Konzentrationen an leichtflüchtigen organischen Verbindungen oder polyaromatischen Kohlenwasserstoffen, die über denen des unmodifizierten Holzes lagen, festgestellt. BAYSAL *et al.* nutzten diese Methode in Kombination mit Borsäure und Borsäuresalzen.^[79] Dabei wurde beobachtet, dass das Auswaschen der bioziden Säurekomponente zwar nicht verhindert, aber doch wesentlich verlangsamt wurde. Während nach drei Waschzyklen ionenchromatographisch kein Bor aus dem mit reiner Borsäure behandelten Holz mehr nachgewiesen werden konnte, lag die Konzentration ausgewaschenen Bors beim Furfurylalkohol-Borsäure-Holzkomposit noch nach zehn Zyklen bei nur etwa 3%.

Da Furfurylalkohol aus nachwachsenden Rohstoffen, u. a. durch Destillation von Erdnusschalen, Schilf oder Zuckerrohr, gewonnen wird, bietet es einen besonderen Vorteil als Modifizierungsreagenz. Eine erste Industrialisierung der Furfurylierung fand daher bereits Mitte der 1960er Jahre statt.^[80] Die Produktion wurde allerdings nur kurze Zeit später eingestellt. 1997 kam es nach einer jahrelangen Prozessoptimierung zu einer Wiederaufnahme des Verfahrens durch die Firma Wood Polymer Technologies, die heute als Kebony AS bekannt ihre Produkte unter gleichem Namen verkauft.^[81]

1.4.3. Modifizierung mit siliziumhaltigen Verbindungen

In der Regel enthalten Modifizierungsreagenzien neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Sauerstoff. Es gibt aber eine Reihe von Beispielen, wo auch andere Heteroatome mit guten Ergebnissen in Holz eingeführt wurden. So kamen die Elemente Bor, Brom, Fluor und Phosphor, wie in Tabelle 1.2 gezeigt, bereits erfolgreich zur Anwendung.^[22, 52-55, 82]

Bei Durchsicht der vorhandenen Literatur fällt auf, dass trotz der hohen Bandbreite an möglichen Reagenzien Stickstoff vergleichsweise selten Bestandteil in Anbindungssubstanzen ist. Er findet sich für die direkte Modifizierung vorwiegend in den bereits genannten Isocyanaten, wird über Acrylnitril bei der Cyanoethylierung oder in Form der Aminogruppe eingesetzt.^[47-50, 83]

Dem gegenüber steht das Silizium nach Sauerstoff an der zweiten Stelle der eingeführten Heteroatome. In einem Bericht für die SGD Süd-Forstliche Versuchsanstalt Rheinland-Pfalz fassten MILITZ und GELBRICH die Vorteile der als Verkieselung bezeichneten Modifizierung von Holz mit Silylverbindungen zusammen.^[15] Neben der erhöhten Hydrophobie und der verbesserten Dimensionsstabilität wurde dabei insbesondere die reduzierte Brennbarkeit erwähnt.

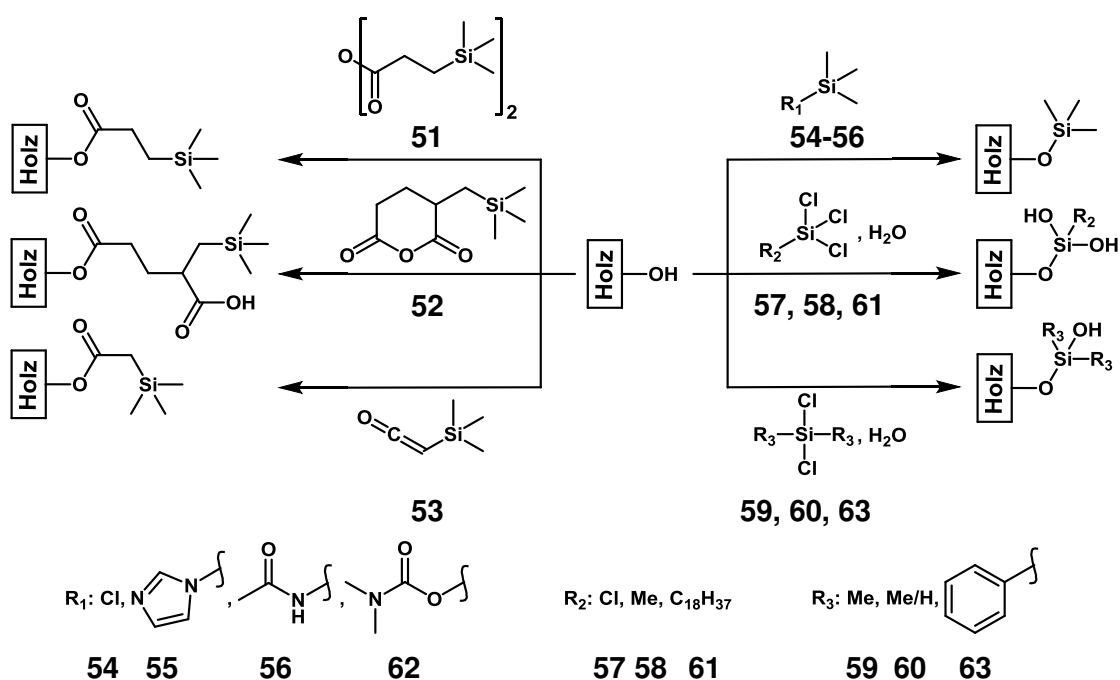
Bindungsbildende Modifizierungen mit Silanen an Holzproben fanden erstmals 2000 bei SÈBE und DE JÉSO Erwähnung.^[84] 3-Trimethylsilylpropionanhydrid (**51**), 2-Trimethylsilylmethylglutaranhydrid (**52**) und Trimethylsilylketen (**53**) wurden über Veresterungen angebunden. Der Erfolg ließ sich über FT-IR-Spektroskopie anhand der Intensitätszunahme der Carbonylbande bei 1740 cm^{-1} und diversen neuen in Verbindung mit dem Silizium stehenden Schwingungen zuzuordnenden Signalen ($1250\text{ cm}^{-1} + 1230\text{ cm}^{-1}$ $\delta_{\text{SiC-H3}}$ (bending), $860\text{ cm}^{-1} + 840\text{ cm}^{-1} + 760\text{ cm}^{-1}$ $\delta_{\text{SiC-H3}}$ (rocking), 690 cm^{-1} $\nu_{\text{Si-C}}$) belegen. Festkörper-NMR-Messungen für ^{13}C und ^{29}Si bestätigten die Ergebnisse. Es konnten WPG-Werte bis 37% erzielt werden. Ein Vergleich der Substanzen untereinander erfolgte durch den OHb-Wert, bei dem die durch die Anbindung blockierten Hydroxyleinheiten pro Gramm getrocknetes unmodifiziertes Holz betrachtet wurden. Des Weiteren wurde eine erhöhte Dimensionsstabilität der Proben mit ASE-Werten (anti shrink efficiency) von 41% bis 74% beobachtet.

ZOLLFRANK und WEGENER setzten basierend auf der bekannten Schutzgruppenreaktion die Hydroxylfunktionen im Holzsubstrat zu Silylethern um.^[85, 86] Anfangs noch mit Trimethylsilylchlorid (**54**), wurden die Ether später über die Imidazol- und Acetamid-aktivierten Derivate **55** und **56** dargestellt, um Substratabbau durch die Bildung von Chlorwasserstoff zu vermeiden. Die gelungenen Anbindungen wurden auch hier mittels FT-IR-Spektroskopie anhand der entsprechenden Banden (1253 cm^{-1} Si-CH₃, $1125\text{ cm}^{-1} + 883\text{ cm}^{-1}$ Si-OC, 840 cm^{-1} O-SiCH₃, 740 cm^{-1} C-SiCH₃) nachgewiesen. Dabei zeigte sich nach Spalten der Proben, dass nicht nur eine Oberflächenmodifizierung erreicht wurde, sondern die Reagenzien während der Reaktion auch in das Material eingedrungen waren. Über Rasterelektronenmikroskopie wurde die Anwesenheit von Silizium im Holz zusätzlich bestätigt.

STEVENS untersuchte auch Tetrachlorsilan (**57**), Methyltrichlorsilan (**58**), Dimethyldichlorsilan (**59**) und Methylchlorosilan (**60**).^[87] Die Behandlung der Holzsubstrate erfolgte durch

Eintauchen mit und ohne Einfluss von Vakuum. Mykologische Tests belegten allerdings nur eine unzureichende Wachstumshemmung, was auf eine mangelhafte Wirksamkeit der Silylierungsreagenzien zurückgeführt wurde.

MOHAMMED-ZIEGLER *et al.* erweiterten das Spektrum um Octadecyltrichlorsilan (**61**), Trimethylsilyl-*N,N*-dimethylcarbammat (**62**) sowie Diphenyldichlorsilan (**63**) und testeten verschiedene Holzarten.^[88-91] Veränderungen wurden anhand von ATR-IR- und XPS-Messungen überprüft. Über aufgenommene Kontaktwinkel wurde zudem die freie Oberflächenenergie berechnet.



Schema 1.15: Holzmodifizierungen mit unterschiedlich substituierten Silanen.

Darüber hinaus beschrieben und bewerteten MILITZ und MAI verschiedene anorganische siliziumbasierte Systeme, wie Salze der Hexafluoridokieselsäure (**64-67**) und Tetraalkylsilikate (**68-70**), die in der Literatur zur Modifizierung verwendet wurden.^[92] Alle dargestellten Methoden sorgten nur durch Imprägnierung für eine Veränderung der Holzproben, ohne jedoch zu nennenswerten Verbesserungen zu führen. Erst in Kombination mit fungiziden bor- oder phosphorhaltigen Verbindungen konnte eine höhere Resistenz gegenüber Pilzen und Termiten oder eine bessere Feuerbeständigkeit erhalten werden.

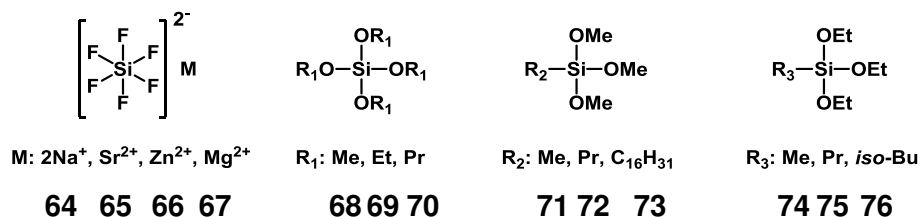


Abbildung 1.7: Weitere zur Modifizierung genutzte siliziumhaltige Verbindungen.

Darauf aufbauend wurde die Aufbringung von weiteren Alkoxyverbindungen wie Alkyltrimethoxy- (**71-73**) und Alkyltriethoxysilikaten (**74-76**) unter anderem über den Sol-Gel-Prozess näher erforscht.^[93-96] Oberflächenuntersuchungen mittels AFM-, ATR-IR-, REM- und XPS-Aufnahmen zeigten, dass die Beschichtung mit Polysiloxanen zu Polykondensationsreaktionen zwischen den Si-OR-Bindungen und den OH-Gruppen des Holzsubstrates führten. DONATH *et al.* verwendeten zudem eine Reihe unter dem Handelsnamen DYNASILAN® erhältlicher aminofunktionalisierter Alkylsilane.^[97] Unter sauren Reaktionsbedingungen und der daraus folgenden Bildung von Ammoniumgruppen konnte erfolgreich eine erhöhte Resistenz gegenüber dem Braurfäulepilz *Coniophora puteana* bei Kiefernholz festgestellt werden.

2. Zielstellung

Ziel dieser Arbeit ist es Holzproben mit aromatischen Säureamiden zu modifizieren. Analog zu den Arbeiten von KAUFMANN, NAMYSLO und DRAFZ folgen die Modifizierungsreagenzien dabei der allgemeinen Struktur $R-C_6H_4-CO-Bzt$, wobei für R verschiedene siliziumhaltige Gruppen zum Einsatz kommen.^[22, 52, 53, 55, 98] Basierend auf den Erfahrungen mit der Trimethylsilylfunktion wird die Reihe um die Dimethyl-*n*-octylsilyl-, Dimethylphenylsilyl- und 4-Brombutyldimethylsilylsubstituenten erweitert, um den Effekt der sterischen Hinderung während der Anbindungen und die Auswirkungen der unterschiedlichen Silylfunktionen auf die Hydrophobisierung des Materials zu untersuchen. Des Weiteren werden mit den Allyldimethylsilyl- und 3-Cyanopropyldimethylsilylgruppen derivatisierte Benzoessäureamide verwendet, mit der Intention neue Reaktionszentren in das Holz einzubringen. Diese sollen dann als Ausgangspunkt für Sekundärmodifizierungen dienen. Die zu diesem Zweck ausgewählten Reaktionstypen entstammen dem von Barry Sharpless definierten Feld der Click-Chemie.^[99]

Um einen möglichen Einfluss des Siliziumatoms auf die Anbindungsreaktion und die Eigenschaften des Holzes feststellen zu können, kommen zudem die zu den Trimethylsilyl-, Dimethylphenylsilyl- und Dimethyl-*n*-octylsilylbenzoessäureamiden analogen Kohlenstoffverbindungen zur Anwendung.

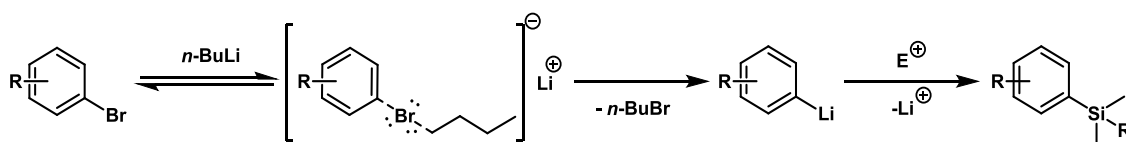
Der analytische Nachweis der erfolgreichen Modifizierungen wird in erster Linie über die Massenänderung der Proben, den *weight-percent-gain* (WPG-Wert), und die Erfassung von Veränderungen an der Holzoberfläche anhand infrarotspektroskopischer Aufnahmen (ATR-IR) vorgenommen. Unterstützend dazu werden röntgenspektroskopische Methoden (XPS, REM-EDX) zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung und Kontaktwinkelmessungen zur Charakterisierung der Hydrophobizität der behandelten Proben herangezogen. Darüber hinaus werden Proben ausgewählter Verbindungen in basidiomycetischen Untersuchungen mit den Fäule verursachenden Pilzen *Trametes versicolor* und *Coniophora puteana* auf eine eventuell vorhandene biologische Aktivität geprüft.

Da es sich bei dem im Modifizierungsprotokoll eingesetzten Reaktionsmedium *N,N*-Dimethylformamid um eine stark gesundheitsschädliche Verbindung handelt, sollen zudem weitere organische Lösungsmittel als Alternativen auf ihre Verwendbarkeit hin überprüft und die Frage geklärt werden, ob Anbindungen nur unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt werden können.

3. Synthesen der Modifizierungsreagenzien

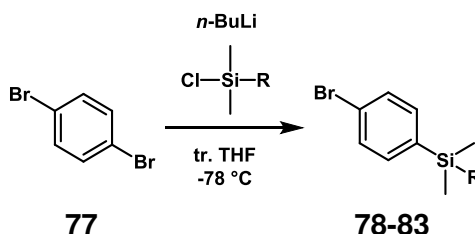
3.1. Synthese der *p*-Silylbenzoesäuren

Die Synthese der silylierten Benzoesäurederivate erfolgte in zwei Schritten ausgehend vom 1,4-Dibrombenzol (**77**). Die Grundlage dafür stellte der Lithium-Halogen-Austausch dar, der über die Bildung eines im Vergleich zur Alkyl-Lithium-Verbindung stabileren Kohlenstoff-nucleophils im Ring die Einführung der Silylfunktion erlaubte. Für den Mechanismus der Reaktion wurde von WITTIG und SCHÖLLKOPF 1958 erstmals ein trigonal-bipyramider „at“-Komplex vorgeschlagen, der 1986 von FARNHAM bestätigt werden konnte.^[100, 101]



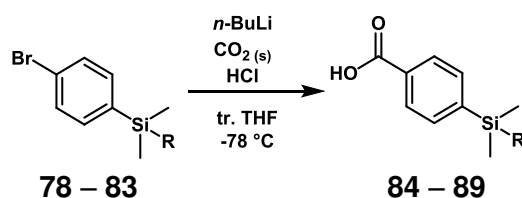
Schema 3.1: Allgemeiner Mechanismus des Lithium-Halogen-Austausches.

Die meisten Produkte der Silylierungen konnten durchweg in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden (Tabelle 3.1). Mit 34 – 61% bildet das (4-Bromphenyl)-3-cyanopropyl-dimethylsilan (**82**) die Ausnahme, wobei die säulenchromatographische Aufarbeitung erst durch den Zusatz von 3% Triethylamin möglich gemacht wurde. Anhand von GC-Messungen wurde zudem festgestellt, dass die Ausbeute von der Rohproduktmischung zum Reinprodukt jedes Mal um durchschnittlich 20% sank. Da keine neuen Nebenprodukte isoliert wurden, deutete dies auf eine Zersetzung von **82** hin.



Schema 3.2: Synthese der (4-Bromphenyl)-silane.

Die erhaltenen (4-Bromphenyl)-silane (**78** – **83**) wurden anschließend über einen weiteren Lithium-Halogen-Austausch mit Trockeneis als Elektrophil einer Carboxylierung zu den entsprechenden Benzoessäurederivaten (**84** – **89**) unterzogen. Auch hier wurden durchweg sehr gute Ausbeuten erzielt (Tabelle 3.1). Die ^1H -NMR-Spektren wiesen jedoch leichte Verunreinigungen im Bereich von 0 bis 3 ppm auf, die sich auch durch wiederholte Reinigung mittels Säulenchromatographie oder Umkristallisieren nicht entfernen ließen.



Schema 3.3: Synthese der 4-Dimethylsilylbenzoessäuren.

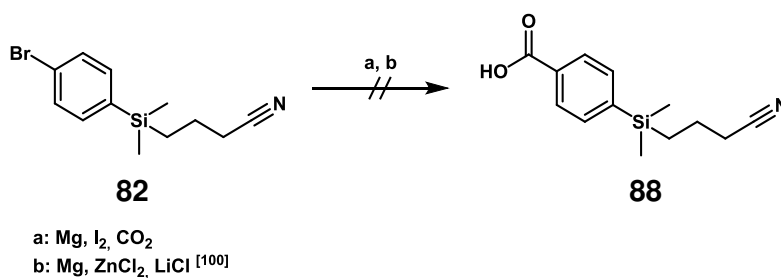
Tabelle 3.1: Reaktionsausbeuten der Silylierungs- und Carboxylierungsreaktionen.

R	Verbindung	Ausbeuten Silylierung [%]	Verbindung	Ausbeuten Carboxylierung [%]	
CH ₃	78	72 – quant.	84	61 ^a	64 – quant. ^b
	79	74 – 95	85	-	89 – 99 ^b
	80	76 – 93	86	-	86 – 98 ^b
	81	82 – quant.	87	63 ^a	86 – quant. ^b
	82	34 – 61	88	-	-
	83	76 – 94	89	-	54 – 89 ^b

^a Reinigung durch Umkristallisieren aus Petrolether, ^b keine Reinigung

Die 4-(3-Cyanopropyl)dimethylsilylbenzoessäure (**88**) war über den Lithium-Halogen-Austausch nicht zugänglich. Dünnschichtchromatographisch wurde nach der Reaktion eine Mischung aus sechs verschiedenen Substanzen, inklusive 50% des Eduktes, nachgewiesen. Darüber hinaus zeigten sich im ^1H -NMR-Spektrum Verunreinigungen mit mehreren neuen Signalen im aliphatischen Bereich bis 2.5 ppm. Dies ließ die Schlussfolgerung zu, dass bevorzugt eine Alkylierung am Cyanokohlenstoffatom statt der gewünschten Carboxylierung am Aromaten abläuft. Die Nitrilfunktion besaß infolgedessen gegenüber dem Halogen eine höhere Reaktivität. Eine ähnliche Reaktion, die diese Annahme bestätigte, wurde 1982 bereits von AHLBRECHT und DÜBER beschrieben.^[102] Die weitere Trennung und spektroskopische Aufschlüsselung der Produktmischung gelang nicht.

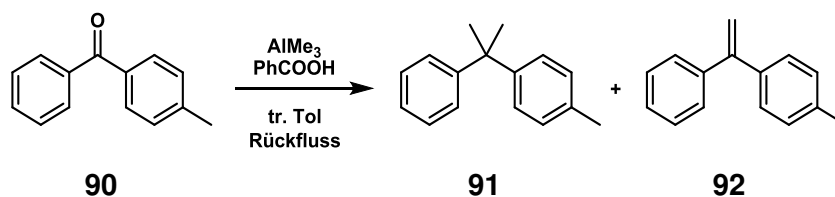
Die in der Literatur gängige Alternative, **88** über eine Grignard-Reaktion mit Magnesium und Trockeneis oder gasförmigem Kohlendioxid darzustellen, konnte ebenfalls nicht erfolgreich angewendet werden. Es wurden zwischen 31% und 77% des nicht umgesetzten Eduktes **82** und z. T. bis zu 94% des Magnesiums zurückerhalten. Eine Umsetzung nach KNOCHEL schlug ebenfalls fehl.^[103] Als Ursache wird angenommen, dass in diesem Fall die LiCl-ZnCl₂-Mischung auch nach mehrstündigem Ausheizen unter Vakuum nicht ausreichend getrocknet werden konnte.



Schema 3.4: Weitere Syntheserouten zur Darstellung von **88**.

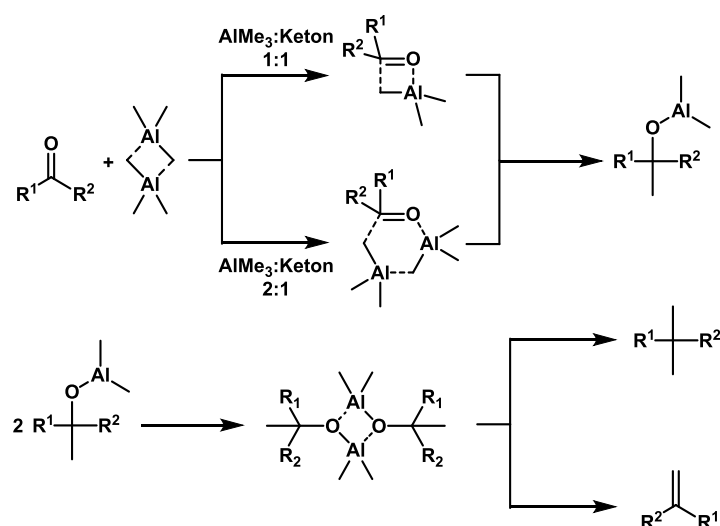
3.2. Synthese der *p*-Alkylbenzoesäuren

Die Darstellung der zu **87** kohlenstoffanalogen Benzoesäure **93** erfolgte in zwei Schritten. Als erstes wurde nach einer Prozedur von EASTHAM ausgehend vom 4-Methylbenzophenon (**90**) eine Bismethylierung des Carbonylkohlenstoffatoms mit Trimethylaluminium unter Verwendung katalytischer Mengen Benzoesäure vorgenommen.^[104] Die Reaktion lieferte eine Mischung aus 4-(2-Cumyl)-toluol (**91**) und 2-(4-Tolyl)-styrol (**92**). Aufgrund ähnlicher Retentionszeiten war die anschließende säulenchromatographische Trennung schwierig. Die zeitaufwendige Aufarbeitung wurde z. T. mehrmals wiederholt, lieferte aber durchschnittlich recht unzuverlässige Ergebnisse von 36 – 74% **91**, 3 – 12% **92** sowie 21 – 38% einer Mischung beider Verbindungen. Eine destillative Trennung erwies sich als nicht erfolgreich.



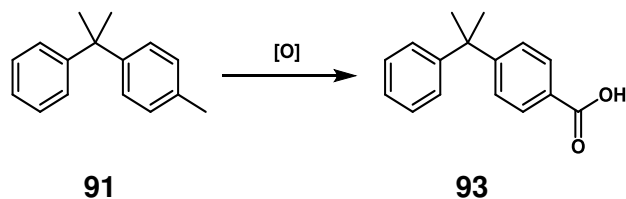
Schema 3.5: Synthese von 4-(2-Cumyl)-toluol (**91**).

Der Reaktionsmechanismus hierzu (Schema 3.6) wurde erstmals von WITTIG und BUB vorgestellt und seither von ASHBY sowie MOLE eingehend untersucht.^[105-111] Dabei konnte unter anderem aufgeklärt werden, dass in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge Trimethylaluminium, bezogen auf das Keton, ein 4-Zentren- (1:1-Stöchiometrie) oder 6-Zentren-Übergangszustand (2:1-Stöchiometrie) vorlag. Während in vielen Fällen die Methylierung nur bis zum entsprechenden Alkohol betrachtet wurde, beschrieben JEFFEREY, MEISTERS und MOLE darüber hinaus auch die Umsetzung zur geminalen Dimethylverbindungen unter genauerer Betrachtung intermediär entstehender Dimethylaluminiumalkoholate der Form $(\text{Me}_2\text{AlOR})_2$.^[109, 110, 112] Ebenso wird die Bildung des Olefins als häufigste Nebenreaktion erwähnt, was als Beweis dafür angeführt wurde, dass die weitere Umsetzung des Alkohols über eine carbokationische Zwischenstufe verlief.



Schema 3.6: Reaktionsmechanismus der Bismethylierung von Ketonen mit Trimethylaluminium.

Im zweiten Reaktionsschritt wurde die *para*-ständig am Aromaten gebundene Methylgruppe zur Carbonsäurefunktion derivatisiert. Dazu wurde als erstes eine phasentransferkatalytische Umsetzung mit Kaliumpermanganat versucht. Unter Standardbedingungen konnten dabei 53% der Zielverbindung **93** erhalten werden.^[113] Veränderungen der Parameter Temperatur und Katalysatorkonzentration bewirkten in allen Fällen eine Verschlechterung der Ausbeute. Ein Wechsel der Base erzielte ein vergleichbares Resultat. Eine weitere Synthesestrategie, die schon für die Oxidation von Tolyboronsäuren zur Anwendung kam, ließ sich nicht erfolgreich übertragen.^[52]

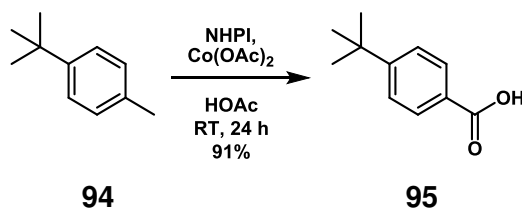


Schema 3.7: Oxidation von 4-(2-Cumyl)-toluol (**91**).

Tabelle 3.2: Reaktionsausbeuten der Oxidationsreaktionen von **91** mit Kaliumpermanganat.

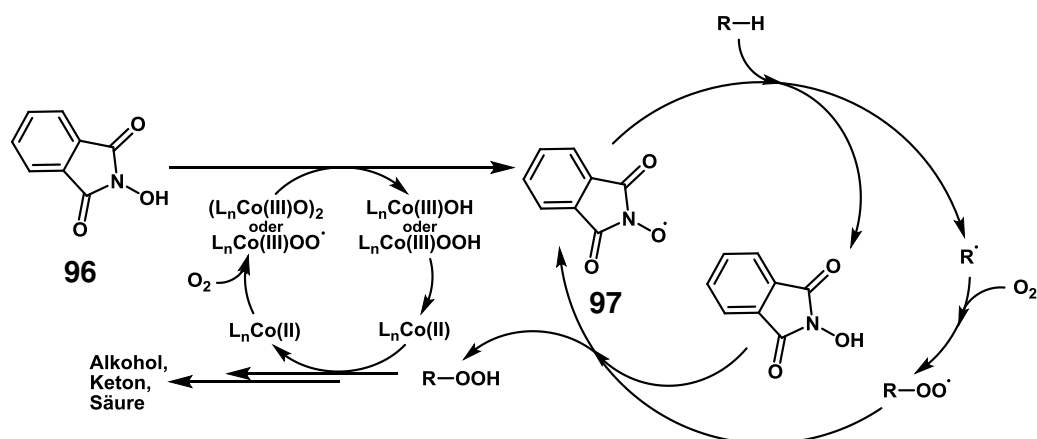
	KMnO ₄	Base		Katalysator		T	t	Ausbeute
	Äquiv.	Äquiv.		Äquiv.		[°C]		[%]
I ^[113]	3.32	1.33	Na ₂ CO ₃	0.07	Aliquat 336	RF	45 min	53
II	3.32	1.33	Na ₂ CO ₃	0.07	Aliquat 336	RF	17 h	-
III	3.32	1.33	Na ₂ CO ₃	0.07	Aliquat 336	RF	3 h	17
IV	3.32	1.33	Na ₂ CO ₃	0.14	Aliquat 336	RF	45 min	8
V	3.32	1.33	Na ₂ CO ₃	0.04	Aliquat 336	RF	45 min	19
VI	3.32	1.33	NaOH	0.07	Aliquat 336	RF	45 min	49
VII ^[52]	3.00	2.50	NaOH	0.03	(<i>n</i> -Bu) ₄ NBr	60	5 h	-

Als Alternative wurde die Oxidation mit Cobalt(II)-acetat bei Raumtemperatur versucht. Die Grundlage bildete hierfür eine von ISHII und SAKAGUCHI veröffentlichte Vorschrift, mit der verschiedene Methylbenzole wie *p*-*tert*-Butyltoluol (**94**) erfolgreich zu den entsprechenden Säuren und Ketonen umgesetzt wurden.^[114]



Schema 3.8: Oxidation von *p*-*tert*-Butyltoluol (**91**) nach ISHII und SAKAGUCHI.^[114]

Mechanistisch wurde dabei von der Reduktion einer Mischung verschiedener Cobalt(II)-Komplexe ausgegangen, die nach Reduktion zur Bildung des Phthalimid-*N*-oxyls (**97**) aus *N*-Hydroxyphthalimid (**96**) führte. **97** setzte dann wiederum die Oxidation der Alkylfunktion in Gang. Der Vorschlag stützte sich dabei unter anderem auf ESR-Messungen und Arbeiten von JONES *et al.*, NIEDERHOFFER *et al.* sowie BOZELL und HAMES, in denen von einer einfachen Bildung der Superoxo- und μ -Peroxocobalt(III)-komplexe durch Einelektronenreduktion berichtet wurde.^[115-117]



Schema 3.9: Von ISHII und SAKAGUCHI vorgeschlagener Mechanismus der Oxidation.^[114]

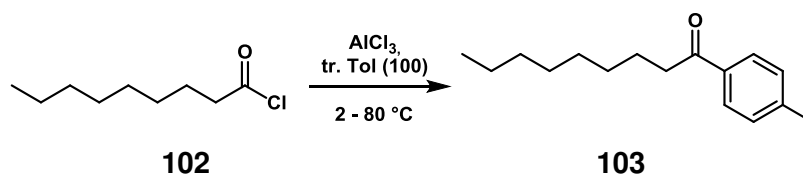
Testweise wurde die nicht aufgearbeitete Rohproduktmischung aus der vorangegangenen Bismethylierung eingesetzt, um eventuell eine bessere Trennung der Carbonsäuren oder der späteren Säureamide zu erreichen. Statt der Säure **93** wurden bei dem Versuch jedoch zwischen 80% und 84% des Eduktes **91** aus dem ursprünglichen Zweistoffgemisch sauber zurückerhalten, während **92** unter den Bedingungen zu einer Mischung mehrerer aromatischer Verbindungen reagierte, die nicht weiter voneinander getrennt und analysiert werden konnten. Durch ihre Reproduzierbarkeit bot die Oxidation mit Cobalt(II)-acetat eine einfachere Vorgehensweise zur Isolierung des 4-(2-Cumyl)-toluols (**91**). Die Ausbeute der Alkylierung ließ sich damit konstant auf einen Bereich von 69 – 85% erhöhen.

Daraufhin wurde für die Oxidation eine Variante der Methode von ISHII unter Verwendung von Cobalt(II)-acetylacetonat und Erhitzen auf 100 °C herangezogen.^[118] Unter diesen Bedingungen konnte das Produkt **93** in bis zu 69% Ausbeute erhalten werden. Im ¹H-NMR-Spektrum ließen sich zudem der korrespondierende Aldehyd **98** und Alkohol **99** nachweisen. Beim Erhöhen der Reaktionszeit auf 24 h wurde eine Umsatzabnahme zwischen 69 und 88% mit entsprechendem Ausbeuteverlust beobachtet. Eine Übertragung der Parameter auf die Prozedur mit Cobalt(II)-acetat erzielte ebenfalls keine Verbesserung. Der Umsatz lag nur bei 63% und ermöglichte Ausbeuten bis maximal 56%.

Tabelle 3.3: Bedingungen der Oxidation von **91** nach ISHII.^[114, 118]

	Katalysator	T [°C]	t [h]	93 [%]
I ^[114]	Co(OAc) ₂	RT	24	-
II ^[118]	Co(acac) ₂	100	6	55 – 69
III	Co(acac) ₂	100	24	27 – 52
IV	Co(OAc) ₂	100	24	34 – 56

Die Darstellung der 4-(2-Methyldec-2-yl)-benzoesäure (**100**) wurde auf einem ähnlichen Syntheseweg versucht. Ausgangspunkt war dafür Toluol (**101**), das mit *n*-Nonanoylchlorid (**102**) in einer Friedel-Crafts-Alkylierung zum *n*-Octyl-*p*-tolylketon (**103**) umgesetzt wurde (Schema 3.10). Grundlage dafür war eine Vorschrift von GRAY *et al.*^[119] Da das analoge Keton (**106**) aus Brombenzol (**107**) unter gleichen Bedingungen nur zu 34% erhalten wurde, wurde dem Syntheseweg über **103** der Vorzug gegeben (Schemata 3.10 und 3.12).

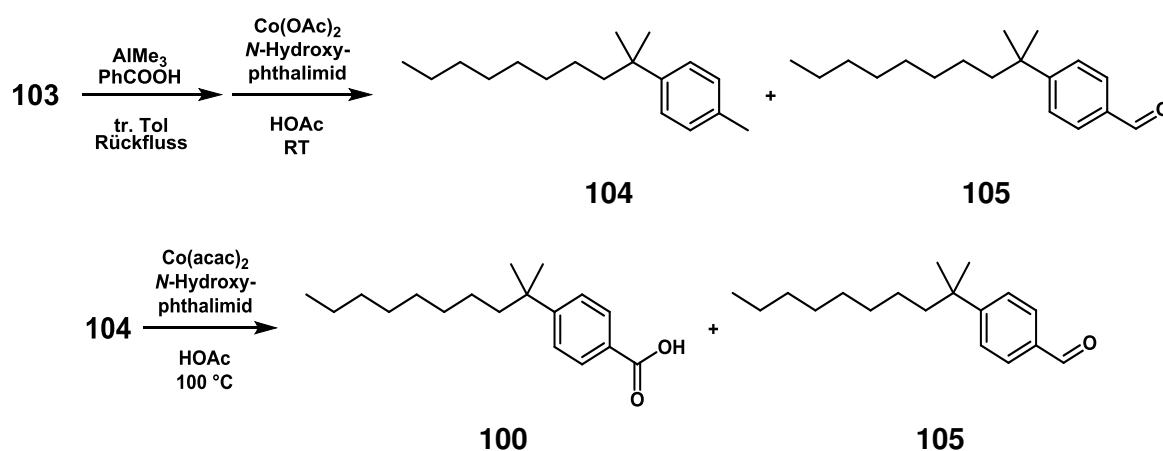


Schema 3.10: Friedel-Crafts-Acylierung von Toluol (**101**) zum *n*-Octyl-*p*-tolylketon (**103**).

Die Alkylierung nach EASTHAM zeigte im Dünnschichtchromatogramm vier Spots, wobei die ersten beiden, ähnlich der Synthese von **91**, recht dicht bei einander lagen. Aus diesen ließ sich das Produkt **104** in 11% Ausbeute säulenchromatographisch abtrennen. Das zu **92** analoge 1-*n*-Octyl-1-*p*-tolylethen wurde nur spektroskopisch als Teil eines Gemisches nachgewiesen. Die zuvor erfolgreich durchgeführte oxidative Trennung der Mischung aus **91** und **92** mit Cobalt(II)-acetat erwies sich im vorliegenden Fall als schwieriger, da die Oxidation bereits ohne den Einsatz von Sauerstoff stattfand. Dabei wurde auch das 4-(2-Methyldec-2-yl)-toluol (**104**) teilweise umgesetzt, so dass es sich nur noch in 56 – 73% isolieren ließ. Zusätzlich fiel der Aldehyd **105** in geringen Mengen an, während dünnschichtchromatographische Proben die Anwesenheit mehrerer weiterer oxidierten Verbindungen belegten. Die Gesamtausbeute für die Bismethylierungen des Ketons **103** mit anschließender oxidativer Trennung ergab sich daher nur zu 47%.

Die gezielte Oxidation zur Carbonsäure (**100**) sowohl mit Co(OAc)₂ als auch mit Co(acac)₂ gelang nicht. Das Edukt wurde nur unvollständig umgesetzt und das Produkt konnte meist

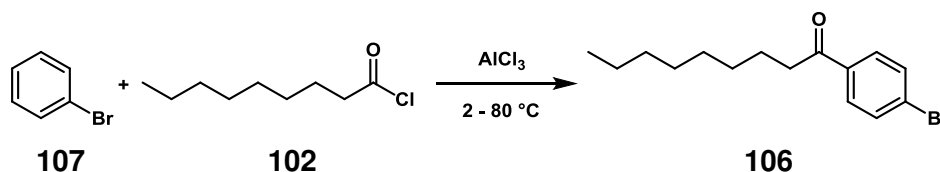
nur in unzureichenden Mengen und in Verunreinigung mit **105** sowie weiteren nicht näher bestimmbaren Verbindungen erhalten werden.



Schema 3.11: Syntheseroute zur 4-(2-Methyldec-2-yl)-benzoesäure (**100**).

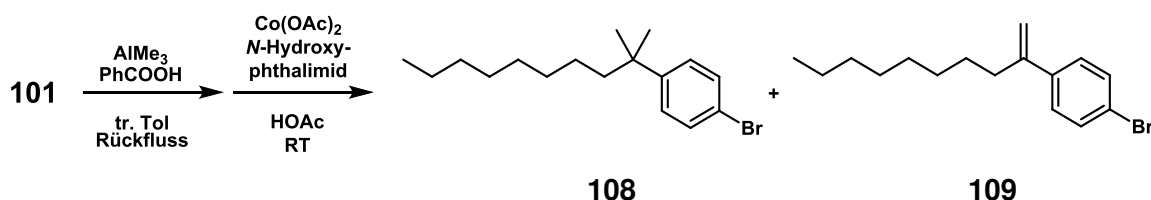
Ein Versuch der Oxidation mit Kaliumpermanganat (analog zu Tabelle 3.2 Zeile I) führte ebenfalls nicht zum Zielmolekül **100**. Das Produkt war nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung ein gelbes hygroskopisches Feststoffgemisch, das sich nur in Benzol und THF lösen ließ. Über das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde allerdings ein Großteil der Mischung als das Edukt **104** identifiziert. Zusätzlich konnte die Anwesenheit von geringen Mengen (ca. 0.5%) des Aldehyds **105** bestätigt werden. Weitere Verbindungen ließen sich nicht abtrennen und analysieren.

Aufgrund der Probleme gute Ergebnisse bei der Oxidation der aromatischen Methylgruppe von **104** zu erhalten, wurde der alternative Syntheseweg zu **100** über das bereits erwähnte 4-Bromphenyl-*n*-octyl-keton (**106**) beschritten. Gegenüber der Vorschrift von GRAY *et al.* mussten allerdings 4.2 Moläquivalente Brombenzol eingesetzt werden, um Ausbeuten von 67 bis 84% zu erhalten. Bei dem in der Literatur erwähnten 1:1-Verhältnis zwischen **107** und **102** ließen sich nur 33 – 34% des Produktes **106** isolieren.



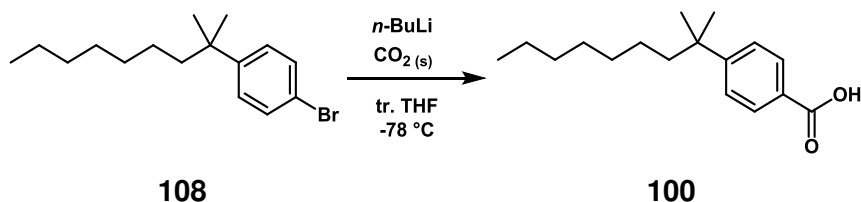
Schema 3.12: Friedel-Crafts-Acylierung des Brombenzols (**107**) zum 4-Bromphenyl-*n*-octylketons (**106**).

Das so dargestellte Keton (**106**) wurde dann nach EASTHAM zum 4-(2-Methyldec-2-yl)-brombenzol umgesetzt (**108**). Wie bereits bei **91** wurde auch in diesem Fall ein Zweistoffgemisch mit 4-(1-Decen-2-yl)-brombenzol (**109**) erhalten. Mittels Dünnschichtchromatographie konnte zwischen beiden Verbindungen allerdings kein Unterschied festgestellt werden, so dass eine Abtrennung von **109** über Säulenchromatographie zu analytischen Zwecken nicht durchführbar war.



Schema 3.13: Synthese von 4-(2-Methyldec-2-yl)-brombenzol (**108**) und 4-(1-Decen-2-yl)-brombenzol (**109**).

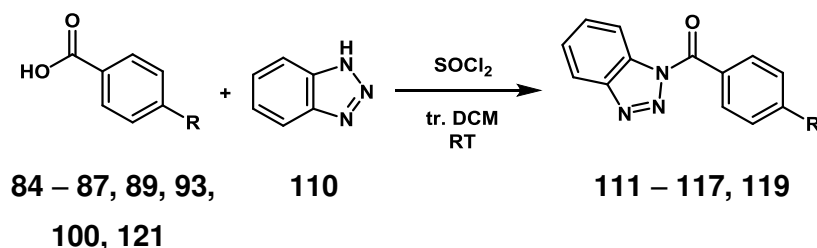
Die bisher eingesetzte Trennmethode nach ISHII und SAKAGUCHI verlief für das vorliegende Gemisch ebenfalls erfolglos. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für **103** wies nach der Aufarbeitung immer noch eine 10-prozentige Verunreinigung durch **109** auf. Daher wurde im Hinblick auf eine möglicherweise bessere Abtrennung des bisbromierten Nebenproduktes auf den klassischen Doppelbindungsnachweis durch Bromaddition zurückgegriffen. Die Umsetzung verlief mit 90 – 93% sehr erfolgreich und lieferte damit für **108** über zwei Reaktionsstufen Ausbeuten von insgesamt 41 – 67%. Die darauffolgende Carboxylierung wurde, wie bereits in Schema 3.3 gezeigt, unter Verwendung von *n*-Butyllithium und Trockeneis durchgeführt und ergab die 4-(2-Methyldec-2-yl)-benzoesäure (**100**) in 83 – 84% Ausbeute.



Schema 3.14: Synthese der 4-(2-Methyldec-2-yl)-benzoesäure (**100**).

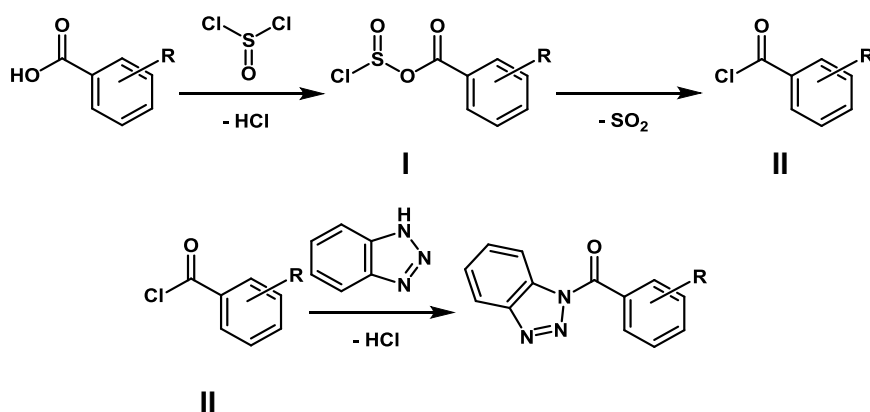
3.3. Aktivierung der Benzoessäurederivate

Der abschließende Schritt zur Synthese der Modifizierungsreagenzien stellte die Aktivierung der aromatischen Carbonsäuren mit 1*H*-Benzotriazol (**110**) und Thionylchlorid nach der Vorlage von KATRITZKY *et al.* dar.^[120]



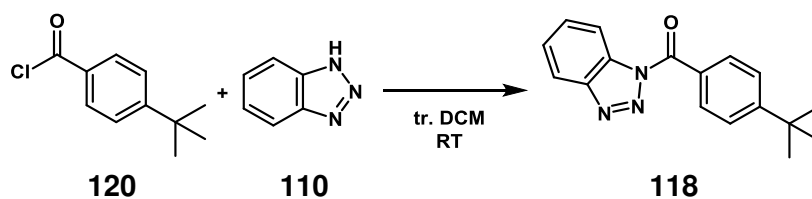
Schema 3.15: Aktivierung der Benzoessäurederivate mit Benzotriazol (**110**) und Thionylchlorid.

Die Reaktion ist mechanistisch betrachtet eine nucleophile Substitution vom Typ S_Ni , bei der die Säure über intermediäre Chlorsulfit- (**I**) und Säurechloridstufen (**II**) in das Amid überführt wird (Schema 3.16).



Schema 3.16: Allgemeiner Mechanismus der Säureaktivierung mit Benzotriazol (**110**) und Thionylchlorid.

Die Ausnahme bildete das 1-(4-*tert*-Butylbenzoyl)-benzotriazol (**118**), dessen Vorstufe in Form des 4-*tert*-Butylbenzoylchlorids (**120**), ähnlich wie die *p*-Cyanobenzoessäure (**121**), kommerziell verfügbar war. Die Aktivierung verlief damit gemäß Schema 3.17 ohne die Verwendung von Thionylchlorid.



Schema 3.17: Aktivierung von 4-*tert*-Butylbenzoesäurechlorid (**120**) mit Benzotriazol (**110**).

Die Zielverbindungen **111-119** wurden durchweg in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten (Tabelle 3.4). Von der aktivierten *p*-Trimethylsilylbenzoesäure (**111**) ließen sich darüber hinaus Einkristalle erzeugen, wodurch die Struktur röntgenspektroskopisch bestätigt werden konnte (Abbildung 3.1).

Tabelle 3.4: Reaktionsausbeuten der Aktivierungen der dargestellten Carbonsäuren mit Benzotriazol (**110**).

R	Verbindung	Ausbeuten [%]
	111	65 – 91
	112	89 – 90
	113	75 – 89
	114	42 – 96
	115	47 – 73
	116	86 – 88
	117	84 – 88
	118	77 – 97
	119	66

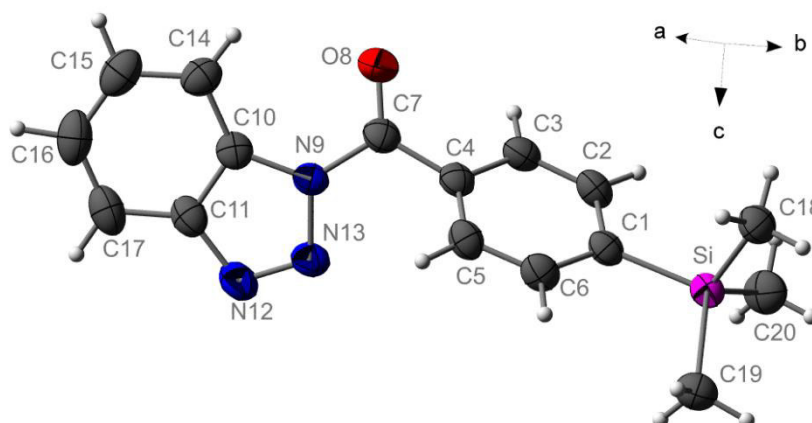


Abbildung 3.1: Kristallstruktur von 1-(4-Trimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (111).

3.4. Testreaktionen für die Zweitmodifizierungen

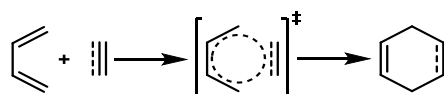
Die Erstmodifizierung liefert bereits vielfältige Möglichkeiten zur Variation der Holzeigenschaften. Es gibt jedoch eine Vielzahl interessanter komplexer Moleküle, z. B. aus dem Bereich der Insektizide, die aufgrund ihrer Größe oder Reaktivität nicht oder nur schlecht angebunden werden können. In solchen Fällen bieten sich Folgemodifizierungen zweiter und höherer Ordnung an, in denen zusätzliche Spacerstrukturen eingeführt oder die gewünschten Zielverbindungen schrittweise direkt an der Holzoberfläche aufgebaut werden. Dafür ist es notwendig, neue Bindungen zu knüpfen, ohne dass bereits vorhandene funktionelle Gruppen oder die glykosidischen Bindungen von Cellulose und Hemicellulose beeinträchtigt werden.

In der Literatur lässt sich über Sekundärmodifizierungen bisher nur sehr wenig finden. Erste Berichte reichen zwar bis 1988 zurück ^[44-46], neuere Arbeiten blieben aber bis zum Beginn des 21. Jahrhunderts aus. ^[57, 59, 60, 121] Darüber hinaus sind keine Arbeiten bekannt, die sich mit klassischen organochemischen Reaktionen am Holz befassen, die über die in der Einleitung ab Kapitel 1.4.2 genannten hinausgehen.

Für die angestrebten Zweitanbindungen wurden drei Reaktionen ausgesucht: die Diels-Alder-Reaktion und die 1,3-dipolare Cycloaddition sowie die Thiol-En-Reaktion. Um einen ersten Eindruck von der Durchführbarkeit der gewählten Reaktionsarten zu erhalten, wurden sie vor der eigentlichen Zweitanbindung erst am Modifizierungsreagenz selbst oder einer entsprechenden Vorstufe getestet.

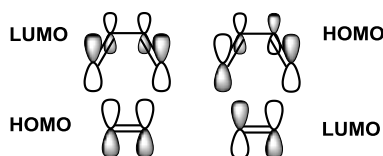
3.4.1. Diels-Alder-Reaktion

Zu den Reaktionen, die zu neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen führen und dabei eine hohe Toleranz gegenüber vielen anderen funktionellen Gruppen haben, gehört die [4+2]-Cycloaddition. Nach ihren Entdeckern benannt, ist sie auch unter dem Namen Diels-Alder-Reaktion bekannt und wird generell den pericyclischen Reaktionen zugeordnet. Im Allgemeinen reagieren bei der [4+2]-Cycloaddition ein konjugiertes Dien und eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder -Dreifachbindung (Schema 3.18).



Schema 3.18: Allgemeines Reaktionsschema einer [4+2]-Cycloaddition

Der Mechanismus wird in der Regel als einstufig konzertiert beschrieben. Dabei wird vor der abschließenden Bildung des Produktes ein sechsgliedriger quasiaromatischer Übergangszustand angenommen. In diesen Fällen lässt sich anhand der Molekülorbitaltheorie zeigen, dass die Reaktion nur bei entsprechender suprafacialer, d. h. gleichphasiger räumlicher Ausrichtung der beteiligten Orbitale, HOMO des Diens und LUMO des Dienophils oder umgekehrt, thermisch möglich ist.

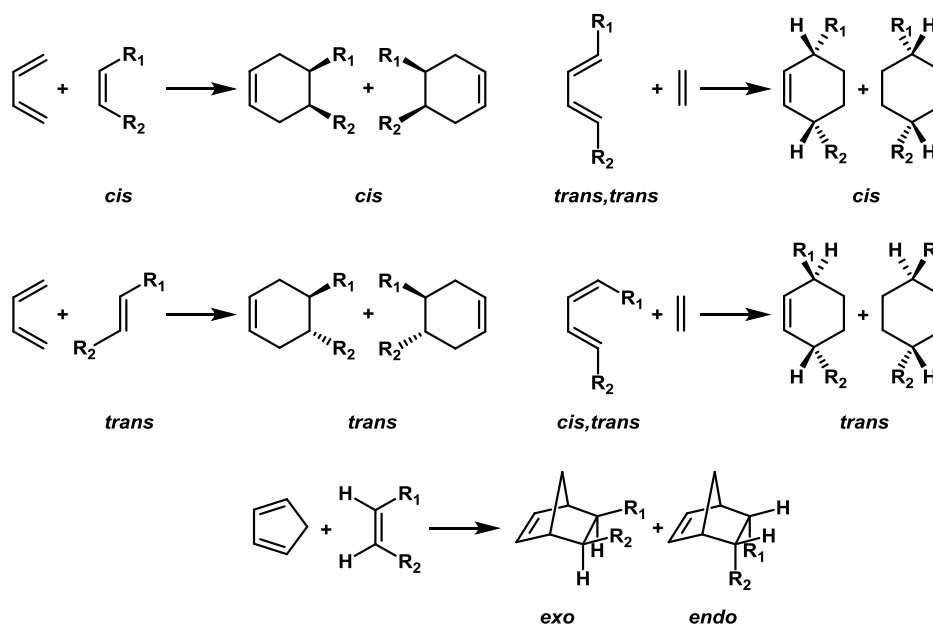


Schema 3.19: Veranschaulichung der [4+2]-Cycloaddition nach der Molekülorbitaltheorie.

In der Literatur wird aber auch von Beispielen mit einem mehrstufigen Mechanismus mit ionischer Zwischenstufe berichtet.^[122-124]

Da sich die [4+2]-Cycloadditionen auf die Verschiebung von Elektronen stützt, kann sie, z. B. in Form erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit, durch die Wahl geeigneter Substituenten an den Reaktanden entscheidend beeinflusst werden. In der Regel kommen ein Dien mit erhöhter und ein Dienophil mit entsprechend reduzierter Elektronendichte an den Mehrfachbindungen zur Anwendung. Es sind aber auch Systeme mit inverser Elektronendichteverteilung be-

kannt.^[125-127] Die Diels-Alder-Reaktion verläuft als *syn*-Addition, daher ist im Allgemeinen eine Steuerung des stereochemischen Verlaufs möglich. Beispielsweise können über die Wahl des *cis*- oder *trans*-Dienophils gezielt die jeweiligen *cis*- oder *trans*-Produkte dargestellt werden (Schema 3.20). Bei unsymmetrischer Substitution ist jedoch in Abhängigkeit von den Substituenteneinflüssen in allen Fällen mit einem Diastereomergemisch zu rechnen. Darüber hinaus ist es möglich, bei bicyclischen Produkten eines oder beide von zwei denkbaren Konstitutionsisomeren, die *exo*- und / oder *endo*-Form, zu erhalten.

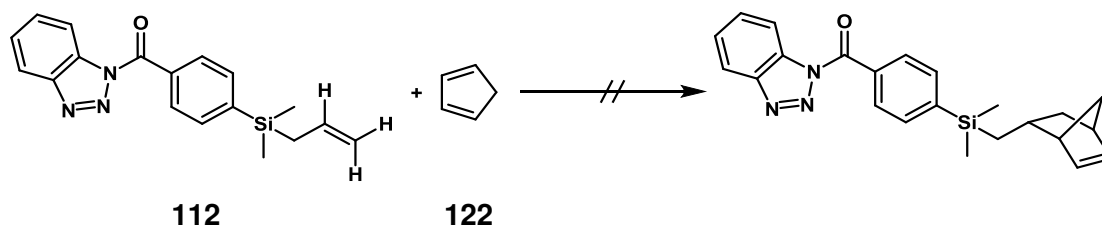


Schema 3.20: Stereochemischer Verlauf der [4+2]-Cycloaddition.

Atomökonomisch hat sich die Diels-Alder-Reaktion als sehr bedeutend erwiesen, da unter Erhalt der Gesamtanzahl an Atomen neue Kohlenstoff-Kohlenstoff- σ -Bindungen gebildet werden. Ferner ermöglicht sie den Zugang zu sechsgliedrigen mono-, bi- und höhercyclischen Ringsystemen, die asymmetrisch und über die Hetero-Diels-Alder-Reaktion auch als Heterocyclen aufgebaut werden können.^[128]

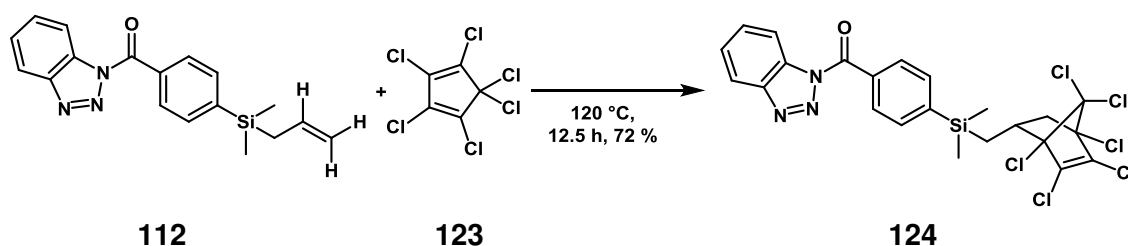
3.4.1.1. Umsetzungen mit Cyclopentadien und Hexachlorcyclopentadien

Als Standarddien wurde als erstes Cyclopentadien (**122**) herangezogen. Die Umsetzung mit dem Allylsilan **112** war jedoch nicht erfolgreich. Das Produkt ließ sich NMR-spektroskopisch nicht nachweisen.



Schema 3.21: [4+2]-Cycloaddition von **112** mit Cyclopentadien (**122**).

Als Vergleich wurde das stark elektronenarme Hexachlorcyclopentadien (**123**) mit **112** umgesetzt. Wie bereits Mitte des 20. Jahrhunderts in unterschiedlichen Veröffentlichungen gezeigt wurde, reagiert **123** bei Temperaturen von 20 °C bis 200 °C bereitwillig mit konjugierten und nicht konjugierten olefinischen Strukturen.^[129-132] Es zeigte dabei eine weitaus höhere Reaktivität als nicht chlorierte Diene und erlaubte auch Umsetzungen mit En-Komponenten, die anderweitig nicht in einer [4+2]-Cycloaddition zugänglich waren.



Schema 3.22: [4+2]-Cycloaddition mit Hexachlorcyclopentadien (**123**).

Das bicyclische Addukt **124** konnte bei 160 °C nach vier Stunden mit 54% Ausbeute erhalten werden. Analog den Bedingungen einer Holzmodifizierung wurde die Reaktion bei einer Temperatur von 120 °C wiederholt. Damit gelang es, die Ausbeute nach einer Reaktionszeit von 12.5 h auf 72% zu steigern. In beiden Fällen ließ sich das Produkt jedoch nur durch eine aufwendige chromatographische Reinigung isolieren.

Der Erfolg der Reaktion legte damit die Vermutung nahe, dass es sich beim Edukt **112** um ein elektronenreiches Dienophil handelte. Unter den Standardvoraussetzungen, dass das Dien der elektronenreiche Partner und das Dienophil der elektronenarme Partner ist, zeigen die über DFT-Berechnungen ermittelten Differenzen der energietragenden Orbitale (Tabelle 3.5) der Cycloadditionen, dass die Umsetzung von **112** mit Cyclopentadien (**122**) gegenüber der mit Hexachlorcyclopentadien (**123**) begünstigt sein sollte, was allerdings der praktischen Erfahrung widerspricht. Die Annahme elektronisch inverser Verhältnisse wird dagegen durch die Versuchsergebnisse unterstützt. In Übereinstimmung damit zeigt ein Vergleich der Energiedifferenz aus HOMO und LUMO des Cyclopentadiens, dass gegenüber der

Cycloaddition mit dem Silan **112** die Dimerisierung mit einem HOMO-LUMO-Abstand von 5.49 eV bevorzugt ist.

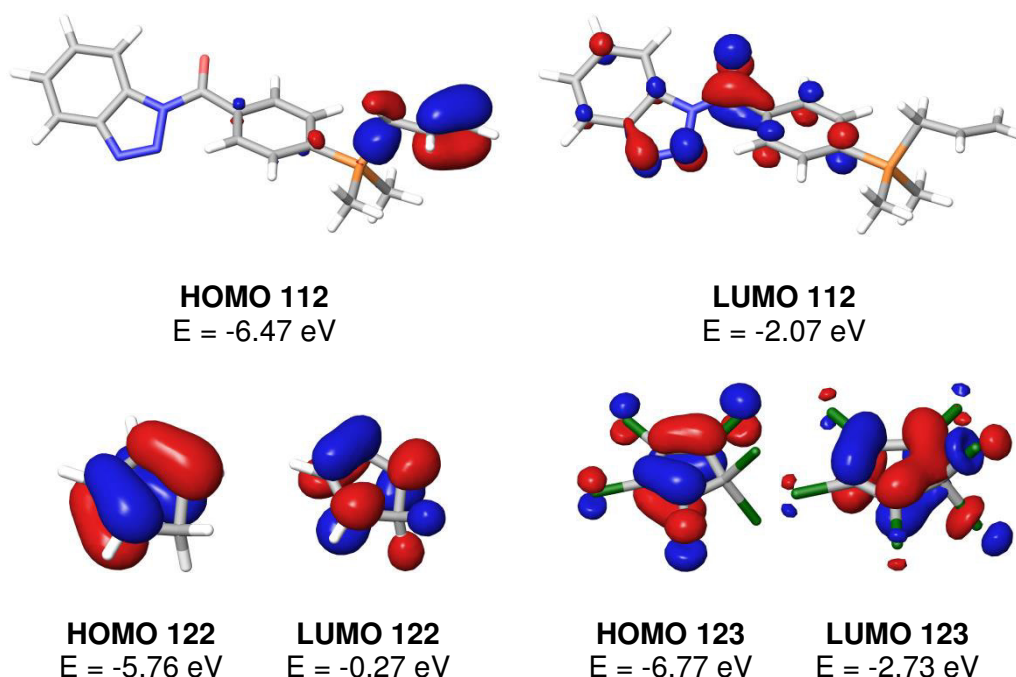


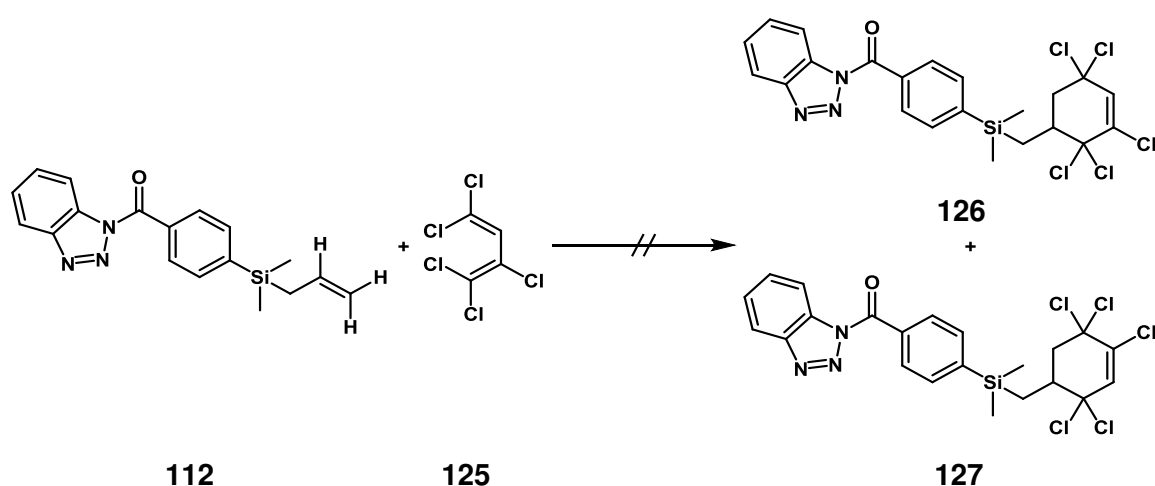
Abbildung 3.2: Berechnete HOMO- und LUMO-Energien von 1-(4-Allyldimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (**112**, oben), Cyclopentadien (**122**, links unten) und Hexachlorcyclopentadien (**123**, rechts unten).

3.4.1.2. Umsetzungen mit 1,1,2,4,4-Pentachlorbutadien und 1,1,2,4,4-Pentachlor-3-nitrobutadien

Mit 1,1,2,4,4-Pentachlorbutadien (**125**) und 1,1,2,4,4-Pentachlor-3-nitrobutadien (**128**) wurden zwei weitere stark elektronenarme aber nicht cyclische Diene für die [4+2]-Cycloaddition ausgewählt.

Im Fall von **125** zeigte sich bereits wenige Stunden nach der Zusammengabe der Edukte und Rühren bei Raumtemperatur eine weiße Trübung der Reaktionsmischung, doch konnte keine Umsetzung festgestellt werden. Auch nach drei Tagen bei schrittweisem Erhöhen der Temperatur auf 120 °C war keines der beiden Isomere **126** oder **127** nachweisbar. Zwar konnten neue Verbindungen über Dünnschichtchromatographie belegt werden, jedoch erwiesen sich die NMR-Spektren als zu unsauber, um eindeutige Zuordnungen machen zu können. Die fehlenden Signale für die zu erwartenden neuen CH₂-Gruppen und das olefinische Proton des Cyclohexylrings lassen allerdings vermuten, dass es sich bei den isolierten Verbindungen um Zersetzungsprodukte handelte.

DFT-Berechnungen dokumentierten, dass die HOMO-LUMO-Energiedifferenz der Edukte nur etwa 1 eV höher als bei der Umsetzung mit dem cyclischen Dien **123** (Tabelle 3.5) liegt. Die Ursache für die ausbleibende Reaktion findet sich in den strukturellen Gegebenheiten des Pentachlorbutadiens. So ist die *trans*-Form energieärmer und liegt damit bevorzugt vor. (Abbildung 3.3) Zur Ringbildung muss sie erst in das *cis*-Isomer überführt werden, wobei eine hohe Energiebarriere von 41 kJ, u.a. in Form der Abstoßungskräfte zwischen den Chlorsubstituenten in 1,4-Position, überwunden werden muss. Bei Einhaltung der für sp^2 -Bindungen typischen Winkel von 120° käme es zur Überschneidung der Van-der-Waals-Radien beider Chloratome. Dies ließe sich unter Erhalt der Planarität nur durch Aufweitung der C–C-Bindungswinkel umgehen, würde aber infolgedessen die Überlappung der Orbitale während der Reaktion erschweren.

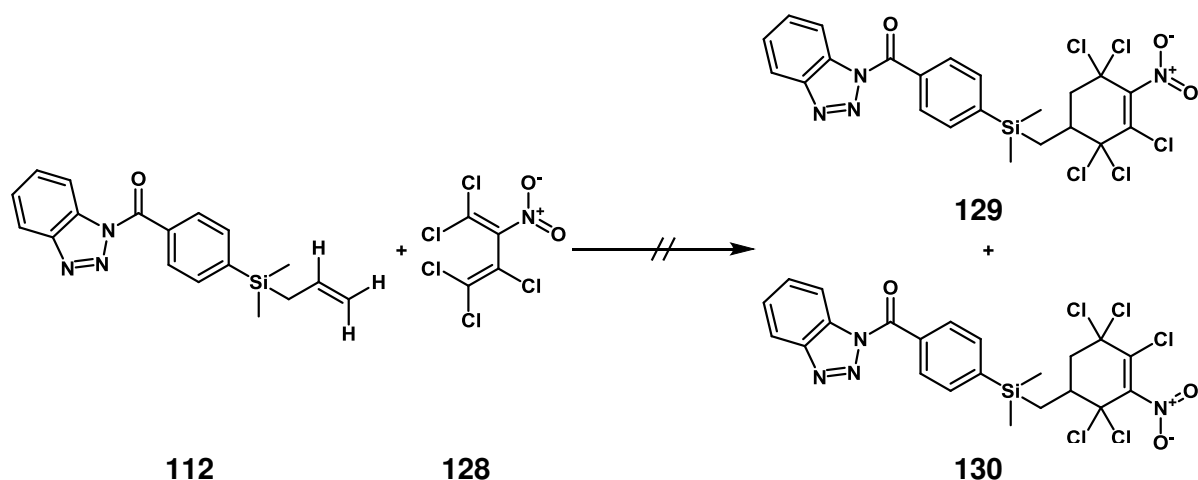


Schema 3.23: [4+2]-Cycloaddition mit 1,1,2,4,4-Pentachlorbutadien **125**.

Die analoge Umsetzung mit 1,1,2,4,4-Pentachlor-3-nitroethylen (**128**) konnte ebenfalls nicht beobachtet werden. Obwohl nach 21 h Reaktionszeit die Anwesenheit des Eduktsilans über dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle nicht mehr belegt werden konnte, war keines der beiden Isomere **129** oder **130** im NMR-Spektrum nachweisbar, was auch in diesem Fall für eine Zersetzung von **112** spricht.

Anhand von DFT-Berechnungen konnte erneut das Dien als Ursache identifiziert werden, dessen konjugiertes Grundgerüst im Vergleich zum fixierten π -System des Hexachlorcyclopentadiens verdreht vorliegt. Dies wirkt sich nachteilig auf die räumliche Ausrichtung der Orbitale aus und erschwert die Annäherung eines potentiellen En-Reaktanden. Gleichzeitig zeigt sich, dass sich das LUMO ausschließlich über die Nitrogruppe und die konjugierte Doppelbindung erstreckt und daher eine Wechselwirkung der beiden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen untereinander unterbunden wird. Infolgedessen ist die für die

Cycloaddition notwendige Elektronendichte in diesem Bereich nicht mehr vorhanden (Abbildung 3.3).



Schema 3.24: [4+2]-Cycloaddition mit 1,1,2,4,4-Pentachlor-3-nitrobutadien (**128**).

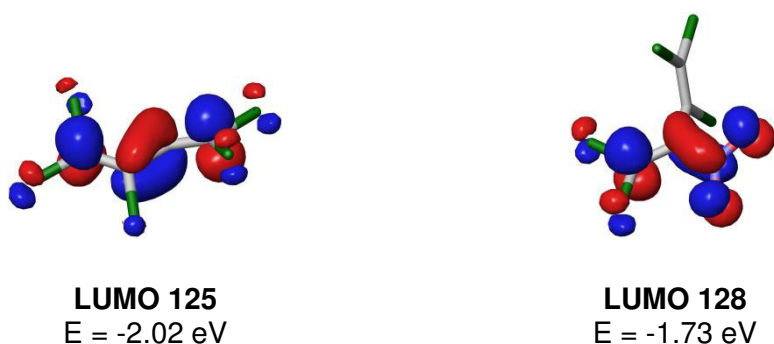

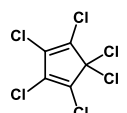
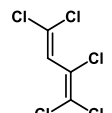
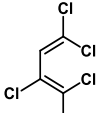
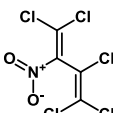


Abbildung 3.3: Berechnete LUMO-Energien von 1,1,2,4,4-Pentachlorbutadien (**125**, links) und 1,1,2,4,4-Pentachlor-3-nitrobutadien (**128**, rechts).

Tabelle 3.5: Berechnete Energiedifferenzen der möglichen HOMO-LUMO-Kombinationen.

					
	(122)	(123)	(125)		(128)
HOMO (Dien) und LUMO (112)	3.69	4.71	0.29	0.54	1.80
LUMO (Dien) und HOMO (112)	6.20	3.74	4.45	4.74	6.36

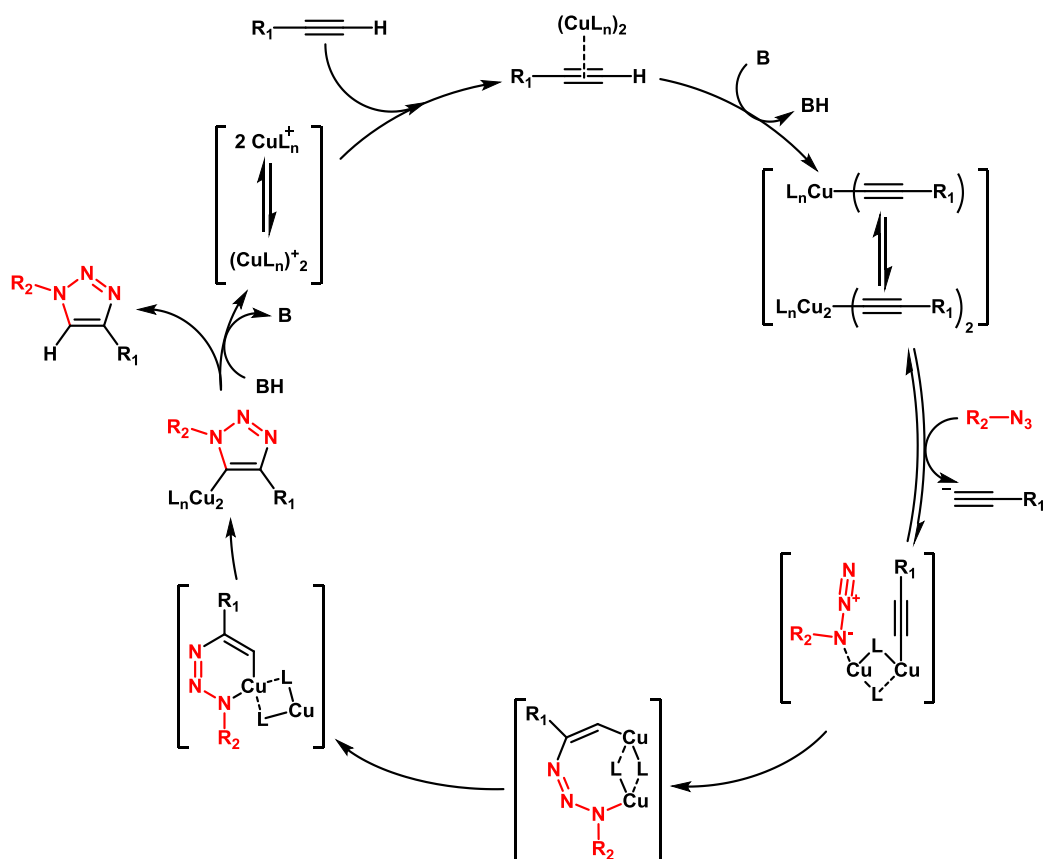
3.4.2. 1,3-Dipolare Cycloadditionen

Die 1,3-dipolare Cycloaddition beschreibt die Addition eines 1,3-Dipols an die Doppel- oder Dreifachbindung eines Dipolarophils unter Ausbildung eines Fünfringes. Sie ist seit dem Ende des 19. Jahrhunderts bekannt und wurde um 1960 von HUISGEN stark erweitert.^[133-135] Mechanistisch gesehen, handelt es sich um eine konzertierte *syn*-Addition unter der Teilnahme von [4+2] π -Elektronen. Wie die Diels-Alder-Reaktion ist auch die 1,3-dipolare Cycloaddition durch die Auswahlregel für thermisch erlaubte Cycloadditionen mit Hückel-aromatischem Übergangszustand bestimmt. Die teilnehmenden HOM- und LUM-Orbitale müssen suprafacial ausgerichtet sein, sich also in Phase zueinander befinden.



Schema 3.25: Allgemeine Reaktionsschemata einer 1,3-dipolaren Cycloaddition.

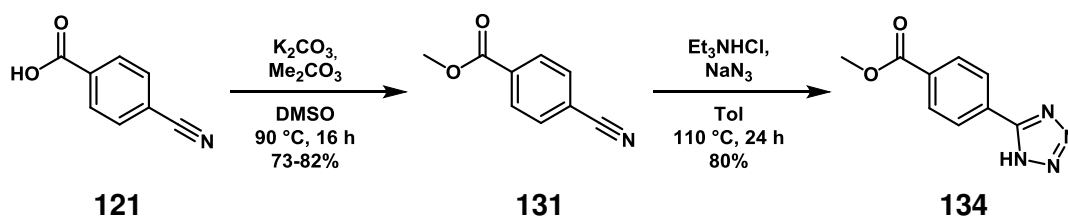
Generell wird die 1,3-dipolare Cycloaddition zur Darstellung von substituierten Heterocyclen verwendet. Insbesondere Triazol- bzw. Tetrazolsynthesen über Azid-Alkin- bzw. Azid-Cyanid-Additionen gelingen sehr gut. Zusammen mit der hervorragenden Atomökonomie und der hohen Vielfalt an infrage kommenden Dipolen und Dipolarophilen hat dieser Reaktionstyp einen hohen synthetischen Nutzen. Im Gegensatz zur klassischen Version, bei der durch die kinetische Stabilität der Reaktanden lange Reaktionszeiten sowie hohe Temperaturen notwendig sind und in der Regel beide Regioisomere entstehen können, fallen die kupfer- und die rutheniumkatalysierte Variante dieser Reaktion auch in den Bereich der von BARRY SHARPLESS definierten Click-Chemie.^[136-139] Insbesondere die unter Verwendung von Cu(I)-Salzen verlaufende Reaktion fand in den letzten Jahren große Beachtung und vielschichtige Anwendungsbreite in der Bio- und Polymerchemie.^[140-144] Der Einfluss des Kupfers wurde näher untersucht, da gegenüber der ursprünglich von HUISGEN beschriebenen Cycloaddition DFT-Berechnungen darauf hinwiesen, dass die katalysierte Reaktion schrittweise verlief.^[137, 145, 146] Basierend auf den theoretischen und praktischen Ergebnissen ist folgender Mechanismus denkbar.



Schema 3.26: Möglicher Mechanismus der Cu(I)-katalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition von Aziden an Alkine in Anlehnung an Vorschläge von HIMO *et al.* und RODIONOV *et al.*^[137, 145]

3.4.2.1. Umsetzungen mit Natrium- und Trimethylsilylazid

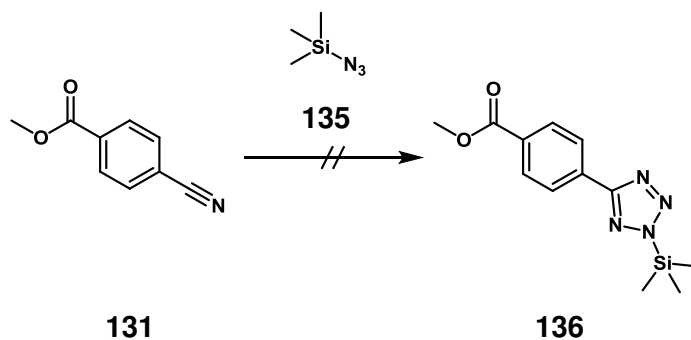
Da die Einführung der Nitrilfunktion über die *p*-3-Cyanopropyldimethylsilylbenzoesäure (**88**) nicht möglich war, wurde versucht, dies über die 4-Cyanobenzoeäure (**121**) zu erreichen, die ihrerseits dann der Ausgangspunkt für die Synthese von Tetrazolen wäre. **121** wurde dazu zunächst als Ester geschützt und anschließend nach AN *et al.* in einer Umsetzung mit Natriumazid (**132**) und Triethylammoniumchlorid (**133**) in das 1*H*-Tetrazol **134** überführt.^[147, 148] Beide Reaktionen verliefen ohne aufwendige chromatographische Reinigung und mit Ausbeuten über 73% erfolgreich.



Schema 3.27: Syntheseschritte des 4-(1*H*-Tetrazol-5-yl)benzoesäuremethylesters (**134**).

Des Weiteren wurde die Umsetzung des Esters **131** mit Trimethylsilylazid (**135**) versucht. Eine ähnliche Synthese wurde bereits 2004 von AMANTINI *et al.* veröffentlicht.^[149] In dieser Arbeit wurde die lösungsmittelfreie Darstellung von 1*H*-Tetrazolen aus **135** und verschiedenen aliphatischen und aromatischen Cyaniden unter Katalyse mit TBAF beschrieben.

Da es ein Ziel war, die TMS-Gruppe als IR-Indikator zu behalten, wurde die Reaktion analog Schema 3.27 versucht. Dabei konnte weder das gewünschte Produkt noch das Tetrazol **134** isoliert werden. Stattdessen wurde das Edukt **131**, nachweisbar durch die C≡N-Streckschwingung im IR-Spektrum, in 71% zurückerhalten. Auch der Austausch des Triethylammoniumhydrochlorids ($pK_S = 10.7$ in Wasser, 9.0 in DMSO^[150]) gegen das weit weniger acidere Trifluorethanol ($pK_S = 12.4$ in Wasser, 23.6 in DMSO^[151]) lieferte nur 82% nicht umgesetztes Edukt.



Schema 3.28: Umsetzung von **131** zum 4-(2-Trimethylsilyltetrazol-5-yl)benzoesäuremethylester (**136**).

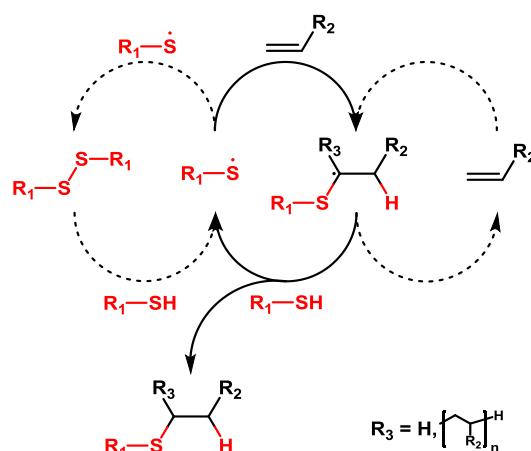
Daraufhin wurde zu einer Arbeit von HILL *et al.* gewechselt, in der erfolgreich Benzonitrile und Trimethylzinn in *p*-Xylol zur Reaktion gebracht wurden.^[152] Die dünnschichtchromatographische Verfolgung des Reaktionsverlaufs zeigte jedoch bereits nach wenigen Stunden zahlreiche Spots, während auch nach drei Tagen große Mengen nicht umgesetztes Edukt nachgewiesen werden konnten.

Gleichfalls gelang die kupferkatalysierte Cycloaddition nicht. Basierend auf einer Veröffentlichung von AKHLAGHINIA und REZAZADEH wurde eine Umsetzung mit Kupfer(II)-sulfat probiert, die aber ebenfalls neben großen Eduktanteilen zu einer Mischung zahlreicher Nebenprodukte führte.^[153]

3.4.3. Thiol-En-Reaktionen

Neben der Thiol-Michael-Addition an elektronenarmen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen hat die Thiol-En-Reaktion für die Funktionalisierung elektronenreicher Doppelbindungen im letzten Jahrhundert zunehmend an Bedeutung gewonnen.

Eine erste Beschreibung erfolgte bereits 1905 durch POSNER, in der nicht nur die gute Umsetzung mit verschiedenen Alkenen festgestellt, sondern auch die Bindungsbildung unter Einbeziehung der SH-Funktion bestätigt wurde (Schema 3.18).^[154] Durch die relativ schwache Schwefel-Wasserstoff-Bindung ist es möglich, sowohl thermisch- als auch photo-induziert über eine homolytische Spaltung ein Schwefelradikal zu erzeugen, das durch Addition an ein Alken seine Radikaleigenschaft weitergibt. Theoretisch ließe sich dem folgend eine Homopolymerisation der Alkenfunktion am kohlenstoffzentrierten Radikal anschließen. Dies wird jedoch in den Fällen verwendeter terminaler nicht konjugierter Doppelbindungen nicht beobachtet.^[155, 156] Als weiteres Nebenprodukt lässt sich durch die Rekombination zweier Thiylradikale ein Disulfid formulieren. Auch diese Verbindung tritt nur in geringen Mengen auf und kann durch Reduktion wieder in das Thiol-Edukt überführt werden.



Schema 3.29: Allgemeiner Reaktionsmechanismus einer Thiol-En-Reaktion.

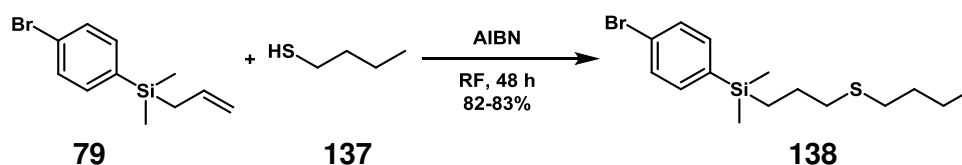
Trotz der möglichen Nebenreaktionen besitzt die Thiol-En-Reaktion oftmals hervorragende Eigenschaften von quantitativen Ausbeuten, geringen Mengen einfach handhabbarer und leicht entfernbaren Initiatoren über hohe Reaktionsgeschwindigkeiten bis hin zu der Möglichkeit, in umweltverträglichen Lösungsmitteln zu arbeiten oder komplett auf Lösungsmittel zu verzichten. Aufgrund dieser Kriterien wurde die Thiol-En-Reaktion von DONDONI sowie HOYLE und BOWMAN der Click-Chemie zugeordnet.^[156, 157] Damit bietet sie ein überaus wertvolles Werkzeug der organischen Synthese, um bspw. durch intramolekulare Umsetzung

schwefelhaltige Heterocyclen darzustellen.^[158] Darüber hinaus hat sich insbesondere für die Polymerchemie als vorteilhaft erwiesen, dass die oft unter Umgebungsbedingung erzielten Netzwerke vielfach homogener sind, als bisher mit anderen radikalischen Polymerisationen erreicht werden konnte, was ein breites Anwendungsspektrum der Reaktion in der Oberflächenmodifizierung, Photolithographie, Funktionalisierung von Polymeren und bioorganischen Systemen, Erzeugung polymerdispersierter und ferroelektrischer Flüssigkristallsysteme sowie der Herstellung optischer und elektronischer Bauteile ermöglichte.^[159-173]

3.4.3.1. Umsetzungen mit *n*-Butylthiol, Benzylthiol und *p*-Chlorthiophenol

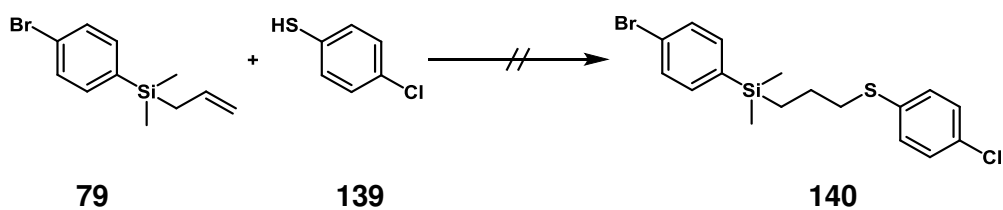
Da in der Literatur bekannt ist, dass Thiole unter verschiedenen Bedingungen mit aktivierten Säuren und ihren Derivaten zu Thioestern reagieren, wurden testweise Umsetzungen der Thiol-En-Reaktion mit dem (4-Bromphenyl)-allyldimethylsilan (**79**) durchgeführt.^[174-178]

Als erstes Reagenz wurde *n*-Butylthiol (**137**) gewählt, da es als kleines Molekül für die spätere Anbindung eine Aussicht auf ein tieferes Eindringen in die Holzprobe besitzt. Der Thioether **138** wurde nach 2 d in 82 – 83% Ausbeute erhalten. Dabei wurde aufgrund der Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber Sauerstoff unter einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Bei Versuchen ohne Schutzgas sank die Ausbeute beträchtlich. Es ließen sich aber immer noch bis zu 47% des Produktes isolieren.



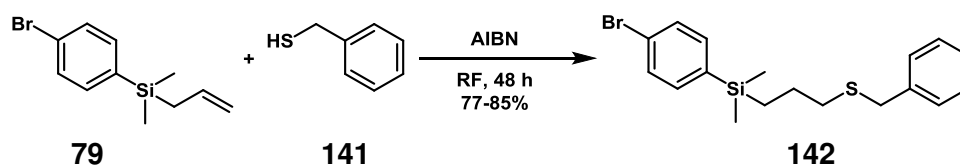
Schema 3.30: Thiol-En-Reaktion von **79** mit *n*-Butylthiol (**137**).

Die zweite Wahl fiel auf *p*-Chlorthiophenol (**139**), da mit der aromatischen C–Cl-Schwingung ein weiterer IR-Indikator für eine erfolgreiche Anbindung vorliegt. Das Produkt konnte jedoch nur mit 1% Ausbeute isoliert werden, während über 90% des Eduktes **79** zurückerhalten wurden. Die Ursache hierfür liegt vermutlich bedingt durch die desaktivierende Wirkung des aromatischen Chlorsubstituenten in der niedrigeren Stabilität des *p*-Chlorthiylradikals.



Schema 3.31: Thiol-En-Reaktion mit *n*-Butylthiol (**137**).

Zusätzlich wurden Umsetzungen mit Benzylmercaptan (**141**) versucht. Analog zu **114** und **116** ließe sich eine Modifizierung durch die Schwingungen des monosubstituierten Aromaten belegen. Analog zur Addition von *n*-Butylthiol (**137**) gelang auch hier die Reaktion zum Thioether **142** in guter Ausbeute.



Schema 3.32: Thiol-En-Reaktion mit Benzylthiol (**141**).

4. Modifizierung von Holzoberflächen

4.1. Analytische Methoden

4.1.1. WPG-, QCO- und QCR-Wert

Die über die Erstanbindungen erreichte Massenänderung wurde durch die Berechnung des WPG-Wertes (*weight percent gain*) kontrolliert. Dabei wurde gemäß Gleichung 1 das Verhältnis der Massen von vorextrahiertem (m_v) und modifiziertem Holz (m_m) ermittelt.

$$\text{WPG [\%]} = \frac{m_m - m_v}{m_v} \cdot 100 \quad (1)$$

m_v = Gewicht der vorextrahierten Probe

m_m = Gewicht der modifizierten Probe

Um eine vergleichende Aussage über die verschiedenen Modifizierungsreagenzien untereinander zu ermöglichen, wurde zudem der QCO-Wert (*quantity of covalently bound organic material*, Gleichung 2) bestimmt. Ein ähnliches Verfahren wurde bereits von SÉBE und DE JÉSO angewandt, die über den OHb-Wert (*blocked hydroxyl groups per mg of dry unmodified wood*, [mmol/g]) die an der Modifizierung beteiligten Hydroxylgruppen im Holz ermittelten.^[84]

$$\text{QCO} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g Holz}} \right] = \frac{m_m - m_v}{m_v \cdot M_a} \cdot 1000 \quad (2)$$

$$M_a = \begin{cases} M_{nS} - 18.02 \frac{\text{g}}{\text{mol}} & \text{für Erstanbindungen} \\ M & \text{für Sekundäranbindungen ohne Nebenprodukte} \end{cases}$$

M_{nS} = Molare Masse der nicht aktivierten Säure

M = Molare Masse

Abhängig vom Reaktionstyp wurde eine angepasste Molare Masse M_a zur Berechnung des QCO-Wertes verwendet. Bei Erstanbindungen wurde M_a um 18.02 g/mol reduziert, um der mit der Veresterung einhergehenden Wasserabspaltung Rechnung zu tragen. Für die Zweitbindungen, die ohne Nebenproduktbildung verliefen, wurde entsprechend die unmodifizierte Molare Masse M genommen.

Für einen Vergleich verschiedener Sekundärmodifizierungen untereinander wurde zudem der QCR-Wert (*quantity of converted reaction sites*, Gleichung 3) eingeführt. Dabei wird das Verhältnis aus der Stoffmenge des zweitangebundenen organischen Materials mit der Stoffmenge der erstangebundenen *p*-Allyldimethylsilyl- (**85**) oder *p*-Cyanobenzoesäure (**121**) gebildet, um festzustellen zu welchem Anteil die jeweilige funktionelle Gruppe weiter umgesetzt wurde.

$$\text{QCR [\%]} = \frac{\left(\frac{m_{m,sek} - m_{m,prim}}{M} \right)}{\left(\frac{m_{m,prim} - m_v}{M_{nS}} \right)} \cdot 100 \quad (3)$$

$m_{m,sek}$ = Gewicht der zweitmodifizierten Probe

$m_{m,prim}$ = Gewicht der erstmodifizierten Probe

4.1.2. ATR-Infrarotspektroskopie

Die Auswertung der Holzmodifizierungen stützt sich zum großen Teil auf die Aufnahme von Infrarotspektren über abgeschwächte Totalreflektion. Das Funktionsprinzip dieser Spektroskopieart beruht auf Licht, das an einem Lichtwellenleiter, in diesem Fall ein Diamant, mehrfach reflektiert wird. Die an der Grenzfläche des Kristalls austretende Lichtwelle wechselwirkt dann mit der aufgetragenen Holzprobe und wird durch diese abgeschwächt. Da die Lichtwelle aber nur wenige Nanometer aus dem ATR-Kristall austritt, ist ein enger Kontakt beider Flächen notwendig. Um dies zu gewährleisten, wurde bei den Messungen der Anpressdruck über ein Anzugsdrehmoment von 60 cNm eingestellt. Bei der ATR-IR-Spektroskopie sind die Wechselwirkungen dementsprechend nur auf die Oberfläche des zu untersuchenden Mediums beschränkt. Aussagen über dessen Inneres können nicht getroffen werden. Entgegen anderen Methoden der IR-Spektroskopie bieten ATR-Untersuchungen aber den Vorteil, dass keine Probenpräparation notwendig ist, wodurch das Holzsubstrat zerstörungsfrei analysiert werden kann.

Die Grundlage für die Auswertung der Spektren bildeten die Standardwerke von GÜNZLER und GREMLICH, SOCRATES sowie HESSE, MEIER und ZEEH.^[179-181] Für die Zuordnung der mit Silizium verknüpften Schwingungen wurden zusätzlich die Arbeiten von MAYO, MILLER und HANNAH sowie ZOLLFRANK herangezogen.^[85, 86, 182] Alle Spektren wurden auf die stärkste Bande bei 1060 – 1030 cm⁻¹ normiert.

Die in der Holzforschung meist übliche semi-quantitative Auswertung der IR-Signale wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

4.1.3. Kontaktwinkelmessungen

Kontaktwinkelmessungen sind ein häufig genutztes Instrument zur Bestimmung des Benetzungsgrades, um eine Aussage über die nach einem Modifizierungsprozess erreichte Hydrophobisierung machen zu können. Im Wesentlichen wird bei dieser Methode in einer Gasatmosphäre ein Flüssigkeitstropfen auf die Probe aufgetragen und dann im Dreiphasenkontakt der Randwinkel Θ bestimmt. Über die Youngsche Gleichung (Gleichung 4) lässt sich dann die freie Oberflächenenergie des Festkörpers berechnen, die auf anderem Wege experimentell kaum zu erfassen ist.

$$\sigma_s \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2} \right] = \gamma_{\text{sl}} + \sigma_l \cdot \cos \Theta \quad (4)$$

σ_s = Freie spezifische Oberflächenenergie des Festkörpers

γ_{sl} = Spezifische Grenzflächenenergie

σ_l = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

Θ = Kontaktwinkel

Im Allgemeinen werden für die Benetzung drei Fälle unterschieden:

$\Theta \sim 0^\circ$: Die Oberfläche wird vollständig benetzt. Bei Wasser gilt sie als hydrophil.

$0^\circ < \Theta < 90^\circ$: Es liegt gute Benetzbarkeit vor. Bei Wasser gilt die Oberfläche als umso hydrophober je weiter sich der Winkel 90° annähert.

$\Theta \gg 90^\circ$: Die Oberfläche gilt als schlecht oder nicht benetzbar. Bei Wasser wird von Superhydrophobie, mit Werten von ca. 160° auch vom Lotuseffekt oder Ultrahydrophobie gesprochen.

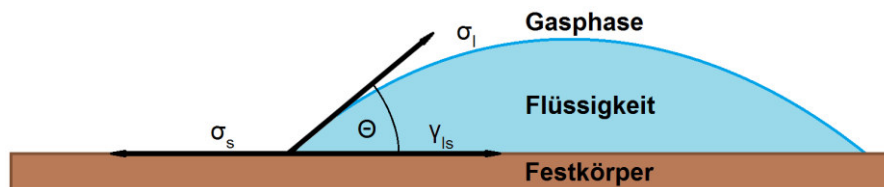


Abbildung 4.1: Kontaktwinkel nach der Methode des liegenden Tropfens.

Die Bestimmung von Kontaktwinkeln ist bei Holz jedoch nicht so einfach. Aufgrund der Porosität des Materials und der Kapillarwirkung ist eine stete Abnahme des Tropfens zu verzeichnen. MOHAMMED-ZIEGLER *et al.* beschrieben diesen Effekt und unterteilten den Benetzungsprozess in drei Phasen.^[88]

I. Während des ersten Abschnitts, kurz nach Aufsetzen des Tropfens, vergrößert sich dessen Durchmesser, wobei gleichzeitig die Höhe und in Zusammenhang damit der Kontaktwinkel abnehmen. Gegen Ende ergibt sich eine kurzzeitige Stabilisierungsphase, in der der Durchmesser konstant bleibt.

II. Im zweiten Abschnitt verändert sich der Durchmesser nicht, doch die Tropfenhöhe nimmt kontinuierlich ab. Auch dies führt zu einer Reduzierung des Kontaktwinkels.

III. Im dritten Schritt dringt die Flüssigkeit durch die Kapillarkräfte sukzessive in das Holz ein, was die stete Abnahme von Durchmesser und Höhe des Tropfens zur Folge hat.

Vor diesem Hintergrund wurde die Durchführung der Messungen dahingehend vereinheitlicht, dass nach Absetzen des Tropfens kurz, etwa zwei bis drei Sekunden, gewartet wurde, bis dieser sich nicht mehr sichtbar bewegte. Anhand einer dann gemachten Momentaufnahme wurde der Kontaktwinkel ermittelt. Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist allerdings eine Reihe von Fehlerquellen zu berücksichtigen, die eine korrekte Bestimmung erschweren.

a) Innerhalb der Einzelmessungen traten beträchtliche Schwankungen von durchschnittlich 40° auf, was zu einem nicht unerheblichen Teil auf die unregelmäßigen Strukturen der Oberfläche zurückzuführen ist (Abbildung 4.2). WENZEL stellte 1936 erstmals einen Zusammenhang zwischen Benetzbarkeit und Oberflächenrauheit fest.^[183] In weiteren Arbeiten wurde diese Beziehung näher untersucht, erweitert und z. T. widerlegt.^[184-188]

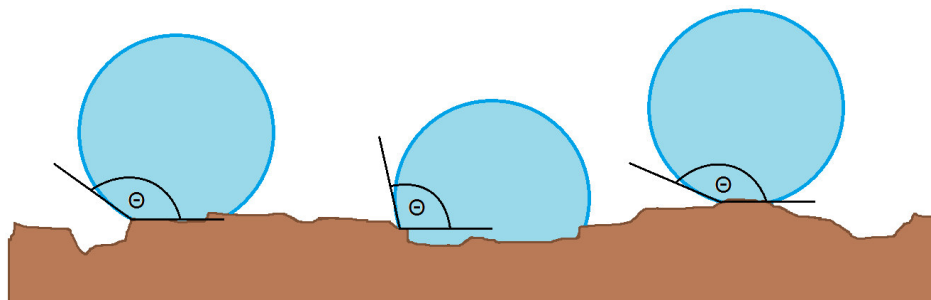


Abbildung 4.2: Einfluss der Oberflächenunebenheiten auf den bestimmenden Kontaktwinkel.

b) Insbesondere bei Proben, die eine gewisse Verformung aufwiesen, ließen sich die Tropfen auf der Oberfläche in ihren Grenzen meist nur erraten (Abbildung 4.3). Damit ist nicht in jedem Fall gewährleistet, dass der korrekte Kontaktwinkel bestimmt wurde. Über die Erhöhung der Beleuchtungsintensität von 20% auf 33% konnten die Konturen meist verbessert werden, was gleichzeitig aber auch zu einer Erhöhung der Werte um bis zu 10° führte.

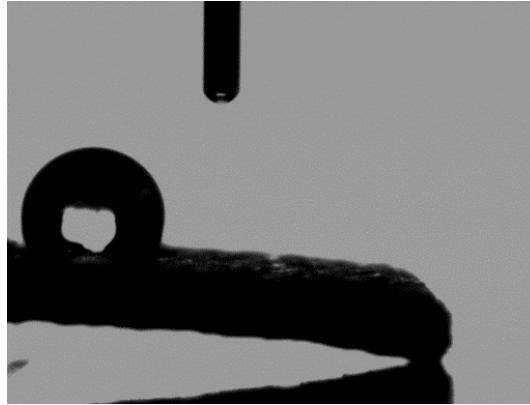


Abbildung 4.3: Bildaufnahme eines Wassertropfens auf einer Holzprobe.

- c) Es ließ sich eine Abweichung von durchschnittlich 15° zwischen der Software- und der Benutzerauswertung feststellen, wobei das Programm die höheren Ergebnisse lieferte. Abweichungen bei wiederholten Messungen eines einzelnen Tropfens betrugen ca. 0.2° bei der automatischen und etwa 1.0° bei der manuellen Auswertung.

Um eine gewisse Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurden für jede Probe 18 Einzelmessungen durchgeführt und die Winkel vom Programm ermittelt. Aus den oben genannten Gründen wird bei der Auswertung aber auf Aussagen verzichtet, in denen eine Verbindung zwischen Kontaktwinkel und WPG-/ QCO-Wert hergestellt wird.

4.1.4. Röntgenspektroskopie

4.1.4.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie gehört zu den Methoden, die besonders für die Oberflächenanalytik geeignet sind, wodurch sie auch in der jüngeren Vergangenheit für die Untersuchung von Holzproben zur Anwendung kam.^[189-191]

Das Prinzip hinter dieser Art der Spektroskopie ist die Anregung von Rumpfelektronen durch Photonen einer Röntgen- oder Synchrotronquelle im Energiebereich von ca. $0.1 - 5 \text{ keV}$. Übersteigt dabei die Strahlungsenergie die Bindungsenergie zum Atomkern wird das entsprechende Elektron emittiert. Aus der sich ergebenden kinetischen Energie der Photoelektronen kann dann nach Gleichung 5 die Bindungsenergie bestimmt werden. Wird diese gegen die Zählrate aufgetragen, ergibt sich das Spektrum, in dessen niedrigen Energie-

bereichen die elementcharakteristischen Rumpfniveaulinien zu finden sind. In höheren Energiebereichen lassen sich zusätzlich die Auger-Linien erkennen, welche aus einem Folgeprozess der Elektronenemission, dem Auger-Meitner-Effekt, entstehen.

$$E_B \text{ [J]} = h\nu - E_{\text{kin}} \quad (5)$$

E_B = Bindungsenergie

h = Planck'sches Wirkungsquantum

ν = Frequenz des einfallenden Lichtes

E_{kin} = Kinetische Energie emittierter Elektronen

Die XPS diente in dieser Arbeit dazu, die elementare Zusammensetzung der Proben, insbesondere im Hinblick auf die Anwesenheit von vor der Modifizierung nicht anwesenden Heteroatomen, zu untersuchen. Da die betrachtete Ausschnittgröße der Holzoberfläche 1 cm^2 und die Informationstiefe etwa 10 nm betragen, beschränken sich die Auswertungen der Spektren auf rein qualitative Aussagen. Die Normierung erfolgte auf das Sauerstoffsignal bei 535 eV .

4.1.4.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Analog zur XPS wird auch bei der EDX ein Rumpfelektron über energiereiche Strahlung aus dem Atom gelöst, welches aber bei dieser analytischen Methode nicht weiter betrachtet wird. Stattdessen richtet sich die Aufmerksamkeit auf einen Folgeprozess, bei dem ein weiteres Elektron eines höheren Orbitals die frei gewordene Lücke besetzt. Die durch diesen Vorgang entstandene Energiedifferenz wird in Form von Röntgenstrahlung abgegeben, detektiert und im Spektrum aufgetragen. Auch diese Form der Spektroskopie ermöglicht Aussagen über die Zusammensetzung einer Probe, wobei generell die Position eines Signals charakteristisch für jedes Element ist und aus der Signalthöhe Rückschlüsse auf die Konzentration möglich sind. Da Signalüberlagerungen auftreten, muss allerdings vor der Zuordnung sichergestellt werden, dass alle Energielinien eines Elements vorhanden sind und sich im richtigen Verhältnis zueinander befinden.

In der Vergangenheit wurde die EDX-Spektroskopie von SAKA und THOMAS erfolgreich in Verbindung mit REM-Aufnahmen genutzt, um Lignin zu lokalisieren, während DONALDSON und RYAN gleichzeitig die Grenzen der Methode aufzeigten.^[192, 193] In den letzten Jahren wurde diese Analytik auch auf in die Holzmatrix eingeführte Heteroatome ausgeweitet.^[194]

Die EDX wurde in dieser Arbeit ebenfalls wie die XPS für die Elementanalyse herangezogen. Dabei wurden mehrere Positionen in 10.000-facher Vergrößerung betrachtet. Darüber hinaus wurden über die Kombination aus Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) Elementverteilungsbilder bei 100-facher Vergrößerung aufgenommen, um Aussagen über die Anwesenheit bzw. Verteilung der eingeführten Heteroatome treffen zu können. Vor der Untersuchung erfolgte die Bedampfung der Proben mit einer dünnen Goldschicht, um elektrostatische Aufladung zu vermeiden. Für die Normierung der Spektren wurde das Referenzsignal der Messungen bei 0 keV verwendet.

4.1.5. Basidiomyceten-Untersuchungen

Eines der zentralen Motive der Holzmodifizierung ist die Erhöhung der Dauerhaftigkeit des Materials gegenüber Schadeinwirkung vor allem durch Fremdorganismen. Neben der biologischen Aktivität einer Verbindung spielt dabei auch die Holzfeuchtigkeit eine wesentliche Rolle. So kann bereits ab einem WPG-Wert von 15% ein deutlicher Rückgang des Befalls oft allein auf die erzielte Hydrophobisierung zurückgeführt werden.^[195]

Die hier gemachten Untersuchungen sollen daher Aufschluss darüber geben, inwieweit die in das Holz eingebrachten Verbindungen eine Verbesserung der Materialresistenz bewirken. Um unterhalb des 15%-Schwellenwertes zu bleiben und so den Hydrophobisierungseffekt als alleinige Ursache auszuschließen, wurde der Modifizierungsgrad durch kürzere Reaktionszeiten kontrolliert verringert.

Für die Untersuchungen kamen Quader aus Kiefernholz mit den Maßen 20 x 20 x 5 mm³ zum Einsatz, die nach der Modifizierung mittels Gammastrahlung sterilisiert wurden. Die weitere Methodik richtete sich nach der DIN-Norm CEN/TS 15083-1. Dieser folgend wurden die Proben den Fäule verursachenden Pilzen *Trametes versicolor* und *Coniophora puteana* auf einem Agar-Nährmedium ausgesetzt. Nach einer festgesetzten Inkubationszeit erfolgte die Reinigung der Prüfkörper durch anfängliches Abkratzen des Myzels mit einem Skalpell und anschließendem vorsichtigen Abreiben mit der Scheuerfläche eines Haushaltschwammes, bevor der prozentuale Verlust der Trockenmasse der Proben bestimmt wurde.

Bei kleineren Proben ist ein hoher Gewichtsverlust meist nach kurzer Zeit zu beobachten, weswegen die Untersuchungen bereits nach 14 Wochen beendet werden konnten. Dabei wurde darauf geachtet, dass bei den Kontrollprüfkörpern der festgesetzte Mindestabbau von 20% festzustellen war, um die Validität der Tests zu garantieren.

4.2. Das unmodifizierte Holz

In dieser Arbeit wurde ausschließlich Splintholz der Kiefernart *Pinus sylvestris* L. verwendet. Für die Modifizierungsprozesse im Labormaßstab besaßen die Proben Dimensionen von durchschnittlich $10 \times 15 \times 0.6 \text{ mm}^3$ und hatten ein Gewicht von 36 – 61 mg. Um die Anforderungen für die Tests auf biologische Aktivität gemäß CEN/TS 15083-1 zu erfüllen, wurden Probenkörper mit den Maßen $20 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ und einem Massenbereich von 0.93 – 1.08 g verwendet (Abbildung 4.4).

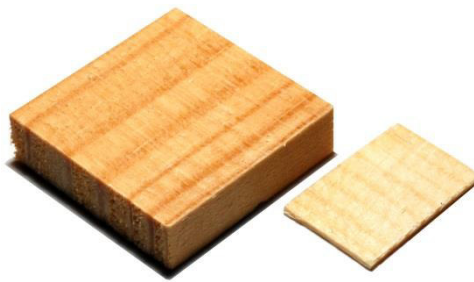


Abbildung 4.4: Bildaufnahme der eingesetzten Holzproben.

4.2.1. ATR-Infrarotspektroskopie

Da im Laufe der Zeit verschiedene Holzarten zahlreichen infrarotspektroskopischen Untersuchungen, unter anderem auch NIR und DRIFT, unterzogen wurden, wurden mittlerweile die meisten Banden bestimmten Schwingungsarten zugeordnet (Tabelle 4.1).^[88, 91, 196-206] Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass dies nur Momentaufnahmen aus der aktuellen Literatur sind. Aufgrund unterschiedlicher Umstände kann es zu Verschiebungen kommen, wodurch die Zuordnungen der einzelnen Schwingungen nicht immer auf enge Wellenzahlenbereiche eingegrenzt werden können. In den unter 4.3 und 4.5 folgenden Betrachtungen wird aber nur auf eine Auswahl dieser Signale Bezug genommen. Diese umfasst die Streckschwingungen für C–H- (**a**), C=O- (**b**), C=C- (**f**), C–O-(**f**, **g**), C–C- (**g**), C–O–C- (**g**) sowie die Deformationsschwingungen für C=C- (**d**) und C–H-Bindungen (**e**, **g**) sowie einige gruppenspezifische Signale.

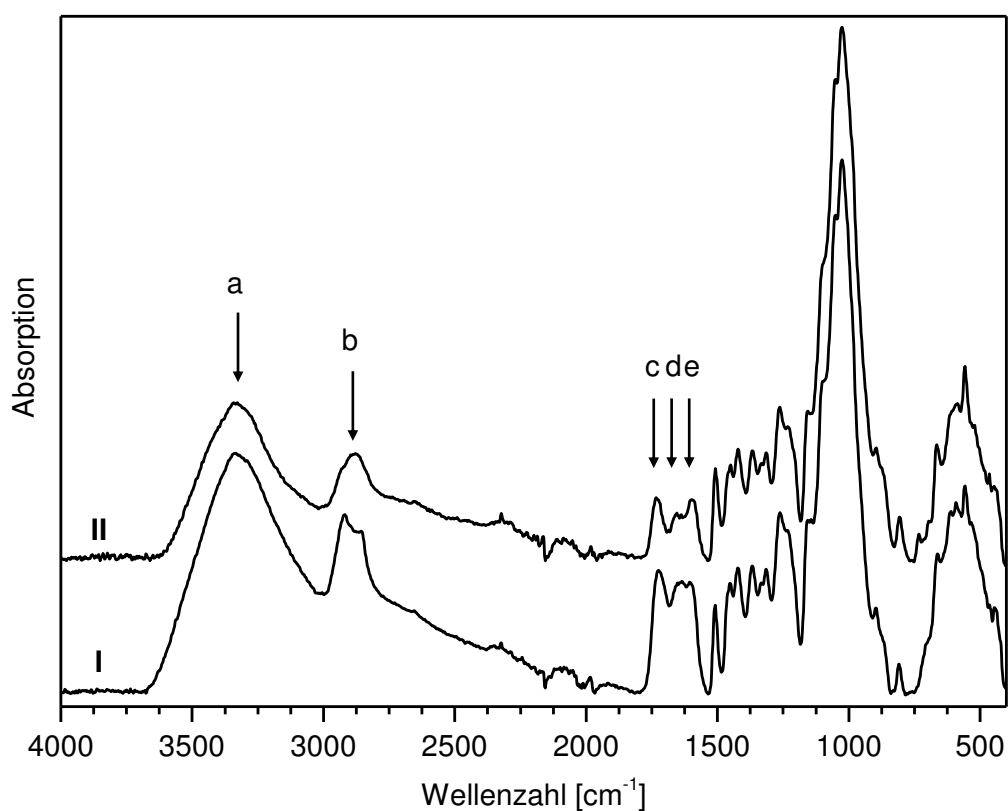
Tabelle 4.1: IR-spektroskopische Banden von unbehandeltem Holz.

	Signal	Zuordnung
a	3600-3100	$\nu_{\text{O-H-Brücken}}$ [202, 204]
b	2950-2800	$\nu_{\text{C-H}}$ (s und as) [88, 91]
c	1740-1720	$\nu_{\text{C=O}}$ (nicht konj. Ester und Aldehyde aus Xylan/Hemicellulose und Lignin) [196, 198, 199, 201-205]
	1699	$\nu_{\text{C=O}}$ (Säure) [198]
	1660-1641	$\nu_{\text{C=O}}$ [203], $\nu_{\text{C=C}}$ [203], $\delta_{\text{O-H}}$ [196, 203, 206], $\nu_{\text{C-O}}$ (konj.) [196]
d	1636-1630	$\nu_{\text{C=C}}$ (olefinisch) [198, 202]
	1617	(aromat. Gerüstschiwingung) [196]
e	1600-1595	$\delta_{\text{C=C}}$ (aromat. Ring aus Lignin) [198, 202, 203, 205, 206]
	1587	$\nu_{\text{C-O}}$ (konj.) [201]
	1510-1507	$\delta_{\text{C=C}}$ (aromat. Ring, Gerüstschiwingung aus Lignin) [196, 199, 202-205]
	1500	(aromat. Gerüstschiwingung) [201]
	1473	$\delta_{\text{C-H}}$ (aromat. Gerüstschiwingung aus Lignin, as) [197]
	1465-62	$\delta_{\text{C-H3}}$ (aus Lignin) [196, 203, 206], $\delta_{\text{C-H2}}$ (aus Xylan/Hemicellulose) [196, 203, 206], $\delta_{\text{O-H}}$ (H-Brücken) [206]
f	1450	$\delta_{\text{C-H}}$ (aus Cellulose, Hemicellulose und aromat. Ringen des Lignin) [201, 202]
	1425-23	$\delta_{\text{C-H2}}$ (aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin) [196, 203, 206], (aromat. Gerüstschiwingung) [196, 205]
	1417	$\delta_{\text{C-H}}$ (aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin) [201]
	1373-70	$\delta_{\text{C-H2}}$ (aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin) [203, 206]
	1368-62	$\delta_{\text{C-H}}$ (aus Cellulose, Hemicellulose und aromat. Ringen des Lignin) [196, 201, 202]
	1321-1315	$\delta_{\text{C-H2}}$ (aus Cellulose) [196, 201, 203, 204, 206], $\nu_{\text{C-O}}$ (Syringaldehyd) [201]
	1269	$\delta_{\text{C-H}}$ (aromat. Ring) [202]
g	1265-1000	$\nu_{\text{C-O}}$ (aus Guajakolen) [199, 204]
	1246-40	$\delta_{\text{O-H}}$ (H-Brücken) [206], $\nu_{\text{C-O-C}}$ (aus Hemicellulose) [206]
f	1234-26	$\nu_{\text{C-O}}$ (aus Xylan/Hemicellulose) [201, 203, 205]
	1200-700	$\nu_{\text{C-O}}$, $\nu_{\text{C-C}}$ (aliph., aromat.) [199]
h	1163-51	$\nu_{\text{C-O}}$ [202, 206], $\delta_{\text{C-H}}$ [202], $\nu_{\text{C-C}}$ [202], $\delta_{\text{CO-H}}$, $\nu_{\text{C-O-C}}$ (aus Cellulose und Hemicellulose, as) [196, 201, 203-206]
	1123-16	$\nu_{\text{C-O}}$ [201, 202], $\delta_{\text{C-H}}$ (aromat. Gerüstschiwingung aus Lignin, as) [197, 201, 202], $\nu_{\text{C-C}}$ (aromat. Gerüstschiwingung) [201, 202], $\delta_{\text{CO-H}}$
	1104-00	$\nu_{\text{C-O}}$ (Pyranringe) [196, 199, 206], $\delta_{\text{O-H}}$ (Wasserstoffbrücken in Cellulose und Hemicellulose) [203], $\delta_{\text{C-H}}$ (aromat. Gerüstschiwingung) [196, 204, 206]
	1090	$\nu_{\text{sec. C-OH}}$ [199], $\nu_{\text{C-O-C}}$ (aliph.) [199]
	1060-1030	$\nu_{\text{C-C-O}}$ (Glucoseringe aus Cellulose und Hemicellulose) [196, 199, 203]
	1055-1050	$\nu_{\text{C-O}}$ [198, 204, 206], $\delta_{\text{C-H}}$, $\nu_{\text{C-C}}$ [206], $\delta_{\text{CO-H}}$ [198]

Tabelle 4.1 (Fortsetzung): IR-spektroskopische Banden von unbehandeltem Holz.

Signal	Zuordnung
1034-1024	$\nu_{\text{C-O}}$ (Cellulose und Hemicellulose) ^[196, 201, 206]
1023	$\nu_{\text{C-C-O}}$ (Ether, s) ^[199]
897-6	$\nu_{\text{C-O}}$ (Pyranringe der Kohlenhydrate, as) ^[200] , $\delta_{\text{C-H}}$ (aus Cellulose) ^[196]
892	$\delta_{\text{C-H}}$ (aus Cellulose) ^[201]
877	$\delta_{\text{C-H}}$ (aus Lignin) ^[196]
833	$\delta_{\text{C-H}}$ (aromat. Ring) ^[197]
808	$\delta_{\text{C-H}}$ (aus Lignin) ^[196]
691	$\delta_{\text{C-H}}$ (aromat. Ring) ^[202]

Abbildung 4.5 zeigt die ATR-Spektren von unbehandeltem und extrahiertem Holz normiert auf das höchste Signal bei 1060 – 1030 cm^{-1} . In diesem Vergleich wird die extraktive Entfernung der unterschiedlichen aliphatischen und aromatischen Komponenten in der Abnahme der Signale a, b, c, d und e deutlich.

**Abbildung 4.5:** ATR-Spektren von unbehandeltem (I) und extrahiertem Kiefernurnier (II).

4.2.2. Kontaktwinkelmessungen

Als Maß für die erreichte Hydrophobisierung wurde der Kontaktwinkel Θ bestimmt. Als Vergleichswerte zu den entsprechend modifizierten Proben wurden die Winkel des unbehandelten und des vorextrahierten Holzes aufgenommen. Hierbei zeigte sich bereits ein deutlicher Unterschied von bis zu 40 °, was auf die Entfernung oberflächennaher hydrophiler Komponenten zurückzuführen ist.

Tabelle 4.2: Kontaktwinkel unmodifizierter Proben.

Holz	$\Theta \pm \Delta\Theta$ [°]
unbehandelt	64.0 ± 9.1^a
extrahiert	104.5 ± 13.0

^a Literaturwert ca. 45 ° nach Hill^[80]

4.2.3. Röntgenspektroskopische Analysen

4.2.3.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Auch über die XPS-Spektroskopie ist der Effekt der Vorextraktion zu sehen (Abbildung 4.6). Neben den deutlich erkennbaren Signalen für Kohlenstoff (i, C1s ~287 eV) und Sauerstoff (ii, O1s ~533 eV) zeigen sich bei der unbehandelten Holzprobe auch halb- (iv, Si2p ~100 eV, Si2s ~153 eV) und nichtmetallische (v, N1s ~400 eV) sowie metallische Verunreinigungen (vii, Sn3d ~487 eV; viii, Cu2p ~932 eV), die im Spektrum der extrahierten Probe nicht mehr auftauchen. Eine Ausnahme bilden in beiden Fällen Titan (vi, Ti2p ~463 eV) und Molybdän (iii, Mo3d ~235 eV, Mo3p ~396 eV und ~413 eV), da diese Signale dem jeweiligen Objektträger zuzuordnen sind.

Darüber hinaus ist eine Abnahme des C/O-Verhältnisses der Proben von 1.77 (C : O = 60.4% : 34.1%, unbehandelt) auf 1.51 (C : O = 60.1% : 39.9%, vorextrahiert) feststellbar. Nach NZOKOU und KAMDEM beruht dies vor allem auf der Entfernung oberflächennaher kohlenstoffreicher Verbindungen, die als Extraktstoffe bereits im Abschnitt 1.2.4 beschrieben wurden.^[190] Der Sauerstoff der dadurch freigelegten Strukturpolymere Cellulose und Hemicellulose ist in der Konsequenz besser detektierbar. Dies ist insofern

bemerkenswert, da in der Folge eine damit verbundene Hydrophilisierung der Oberfläche zu erwarten wäre, jedoch eine Hydrophobisierung beobachtet wird.

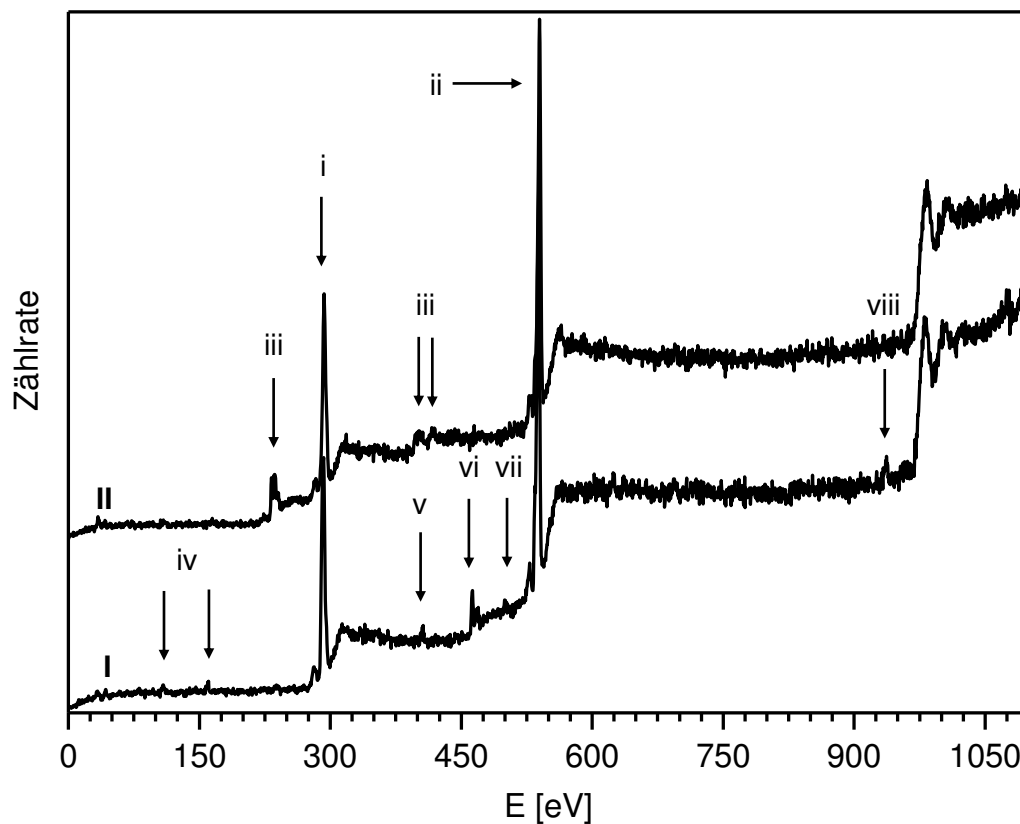


Abbildung 4.6: XPS-Spektren von unbehandeltem (I) und extrahiertem Kiefernurnier (II).

4.2.3.2. Energiedispersive Röntgenelektronenspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie

Abbildung 4.7 zeigt die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen vorextrahierten Holzes. Darauf sind die Faserstruktur und die Tracheiden mit den wechselnden behöften (IIb) und unbehöften Tüpfeln (IIc) gut zu erkennen. Des Weiteren fallen unregelmäßig verteilte helle Punkte auf, die auf schwere Elemente hinweisen und mittels der EDX-Spektroskopie näher untersucht wurden (Abbildung 4.8).

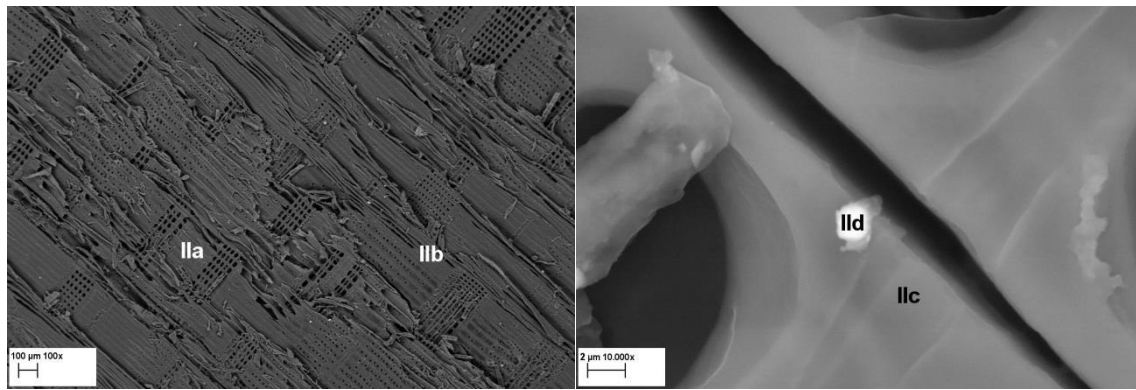


Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen von unbehandeltem Holz in 100-facher (links) und 10.000-facher Vergrößerung (rechts).

Da Kohlenstoff eines der Hauptelemente des Materials ist, wird erwartungsgemäß eine große Bande (i, K_{α} -Linie 0.277 keV) detektiert. Sauerstoff (ii, K_{α} -Linie 0.525 keV) tritt auch auf, macht aber nur etwa ein Viertel der Signalintensität von Kohlenstoff aus. Darüber hinaus ist im Spektrum der Holzoberfläche (**IIc**) nur noch das der Beschichtung entstammende Gold (iv, M_{α} -Linie 2.123 keV) sichtbar. Dem gegenüber zeigen sich neben einer deutlich höheren Emissionslinie für Sauerstoff im Spektrum des hellen Spots (**IId**) auch Spuren von Magnesium (iii, K_{α} -Linie 1.254 keV) sowie große Anteile von Calcium (v, K_{α} -Linie 3.688 keV, K_{β} -Linie 4.013 keV). Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass es sich bei der Struktur um einen Mischkristall aus Calcium- und Magnesiumcarbonat handelt. Dabei gilt zu berücksichtigen, dass durch die Intensität des Elektronenstrahls auch die hinter dem Kristall liegenden Elemente der Holzmatrix wahrgenommen werden und diese somit anteilig zu den C- und O-Signalen beitragen.

Analog zur XPS konnte vom unbehandelten zum extrahierten Holz die Abnahme des C/O-Verhältnisses registriert werden, hier von 2.97 (C : O = 74.8% : 25.2%, unbehandelt) auf 1.72 (C : O = 62.6% : 36.4%, vorbehandelt). Ein weiterer nennenswerter Unterschied ließ sich nicht feststellen.

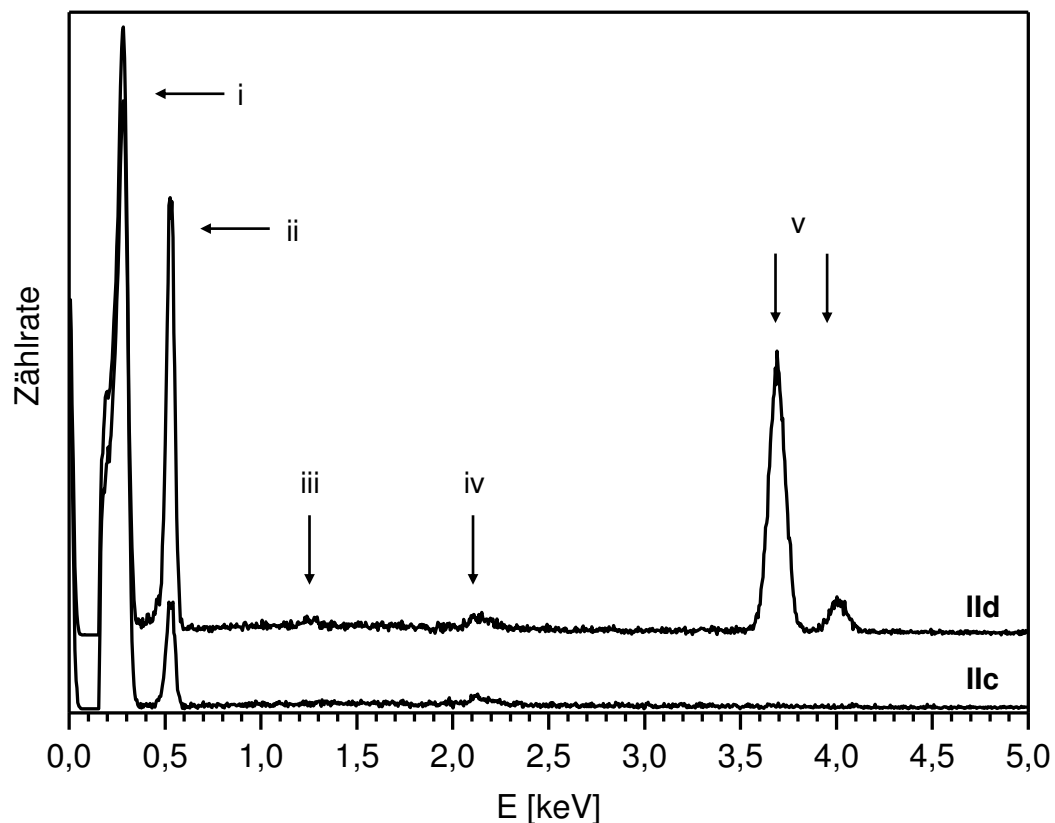


Abbildung 4.8: EDX-Spektren von extrahiertem Holz an den Punkten **Ilc** und **d** (vgl. Abbildung 4.7).

4.2.4. Virulenztests und Basidiomyceten-Untersuchungen an extrahiertem Holz

Aufgrund vieler Faktoren, kann es passieren, dass eine Kolonisierung des Materials nicht stattfindet, daher stehen für Prüfpilze keine Standardwerte zur Verfügung, die einen Vergleich ermöglichen. Aus diesem Grund wurden zeitgleich zu den Untersuchungen an modifizierten Proben Virulenztests an Standardprüfhölzern durchgeführt, um die Aktivität der gewählten Prüfpilze zu verifizieren. Gemäß der dem Versuch zugrunde liegenden DIN-Norm CEN/TS 15083-1 ist beim *Coniophora puteana* ein Mindest-Gewichtsverlust von je 30% bei Kiefer und Buche zu beobachten. Bei Buche und *Trametes versicolor* werden mindestens 20% Massenabbau angegeben. In Bezug auf Kiefernholz ist kein Vergleichswert für den Weißfäule-verursachenden Pilz vermerkt. Er kann der DIN-Norm EN 113 entnommen werden und liegt bei 15%. Werden diese Werte erreicht oder überschritten, kann die Untersuchung als valide betrachtet werden.

Die Ergebnisse der Tests sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Im Fall des *Coniophora p.* ist ein mittlerer Massenverlust von 38% feststellbar, was gut der Literaturvorgabe entspricht. Beim *Trametes v.* werden das Doppelte (34%, Kiefer) bzw. Dreifache (59% Buche) der angege-

benen Mindestabbauwerte erreicht. Die Kiefernproben 6 und 9 konnten dabei für eine Auswertung nicht weiter berücksichtigt werden, da der Pilzbefall in einer starken Zersetzung des Materials resultierte, wodurch die Körper ihre Stabilität verloren und bei Berührung zerfielen. Virulenztests mit *Coniophora p.* auf Kiefernholz wurden nicht durchgeführt.

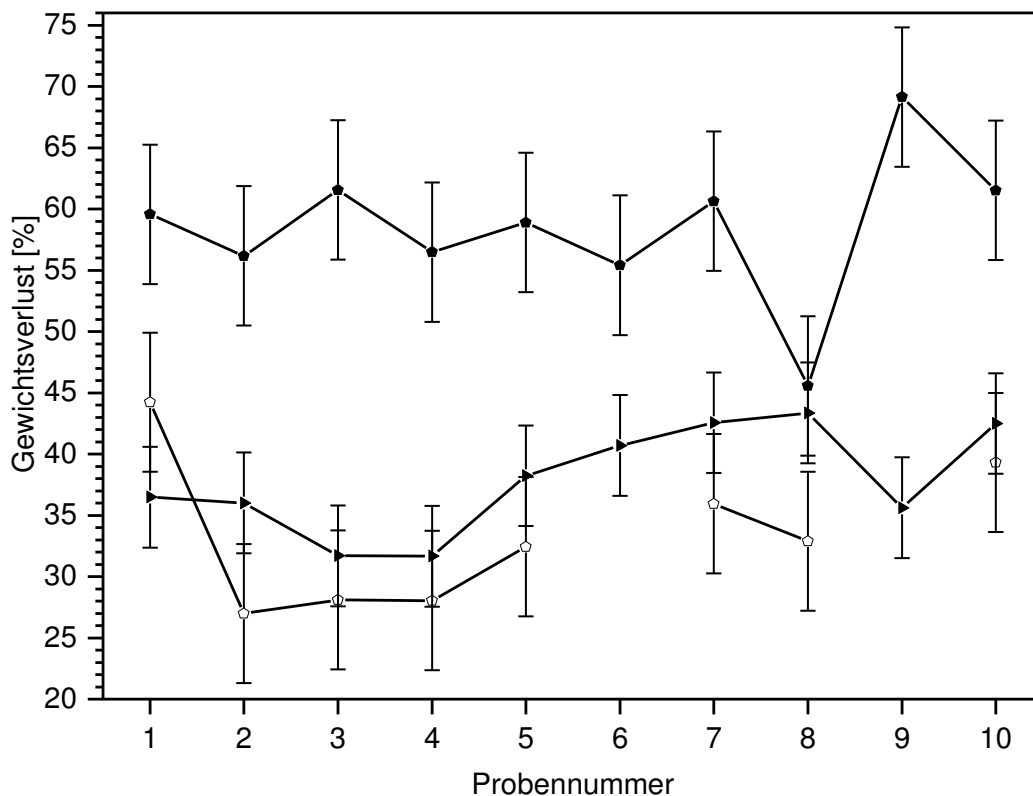


Abbildung 4.9: Virulenztests mit *Trametes versicolor* (Buche ●—, Kiefer ○—) und *Coniophora puteana* (Buche ►—).

Um einen möglichen Einfluss der im Holz enthaltenen Extraktstoffe auf die Abbauraten festzustellen, wurden neben den modifizierten auch ausschließlich extrahierte Prüfkörper untersucht. Zu diesem Zweck wurden für jeden Schädling je zehn Proben vorbereitet, die über mehrere Zeiträume von 2.4 bis 24 Stunden der Extraktion unterzogen wurden. Es ist bekannt, dass Pilze während des Primärwachstums auf leicht verfügbare Nährstoffe aus der Umgebung zurückgreifen, bevor sie mit der Bildung der zellwandzersetzenden Enzyme beginnen.^[70] Daher besteht die Frage, ob und inwieweit durch das vorherige Entfernen dieser Komponenten das Pilzwachstum reduziert werden kann.

Wie Abbildung 4.10 erkennen lässt, zeichnet sich durch die Abwesenheit der akzessorischen Verbindungen gegenüber den Kontrollen ein höherer durchschnittlicher Gewichtsverlust von 44% beim *Trametes v.* und 60% beim *Coniophora p.* ab. Dies ist verständlich, berücksichtigt man, dass unter den Extraktstoffen neben Nährstoffen auch viele Substanzen, u. a.

Alkaloide, Phenol- und Terpendervative, mit toxischer Wirkung sind, die im Material eine Schutzfunktion bei biologischen Angriffen haben. Da die Extraktionsdauer keinen Einfluss auf den Befall hat, lässt sich schlussfolgern, dass bereits in den ersten zwei Stunden der Großteil der biologisch wirksamen Verbindungen ausgewaschen wurde.

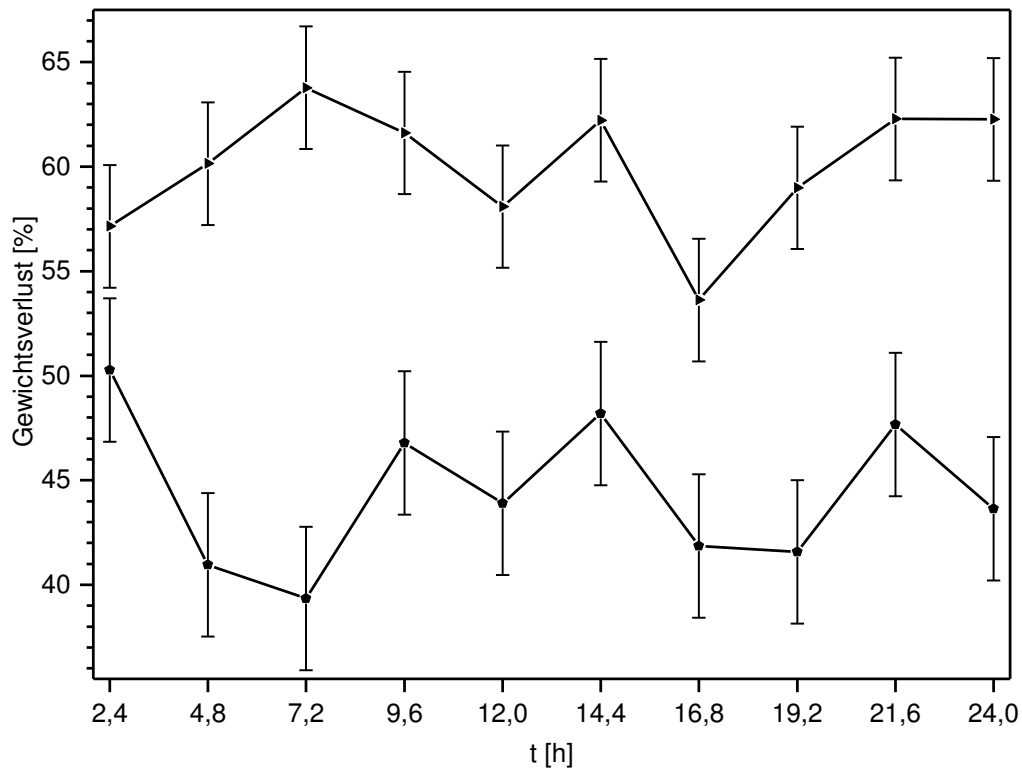


Abbildung 4.10: Basidiomyceten-Tests der extrahierten Proben mit *Trametes versicolor* (●—) und *Coniophora puteana* (▲—).

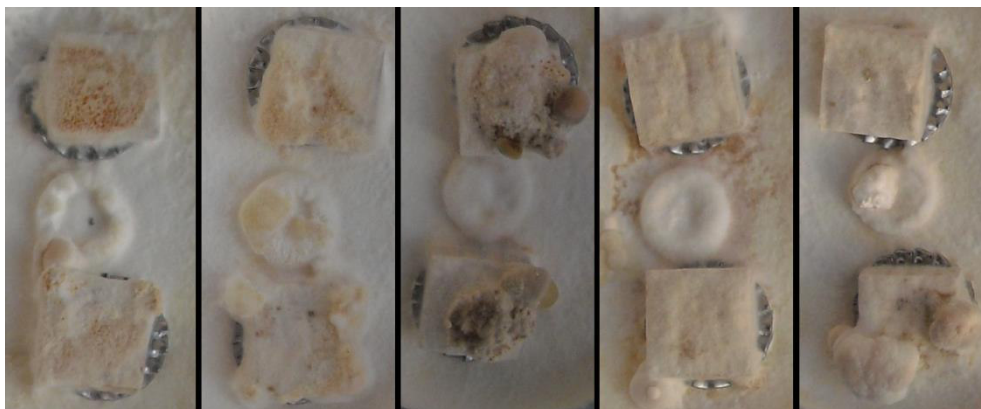
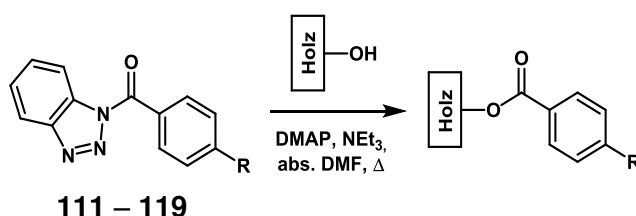


Abbildung 4.11: Vollständige Besiedlung der extrahierten Proben durch den Pilz *Trametes versicolor*. Bilder vor der Reinigung der Prüfkörper aufgenommen.

4.3. Anbindung der aktivierten *p*-funktionalisierten Benzoesäuren

Bevor das Holz der Modifizierung unterzogen wurde, wurden alle Proben, wie von HILL und JONES vorgeschlagen, in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol, Aceton und Methanol mit einem Mischungsverhältnis von 4:1:1 extrahiert.^[207] Dies diente dem Zweck, die in Kapitel 1.2.4 erwähnten Begleitstoffe weitgehend aus dem Material zu entfernen und so die gewünschte Veresterung nur mit den Strukturpolymeren zu ermöglichen.

Bei den Erstanbindungen diente die Vorgehensweise von KAUFMANN und NAMYSLO als Grundlage.^[52] Dabei wurde mit *N,N*-Dimethylaminopyridin eine weitere Aktivierung der Benzoesäureamide nach dem Vorbild einer Steglich-Veresterung vorgenommen, während mit Triethylamin die Hydroxylgruppen der Holzprobe deprotoniert wurden. Für die Berechnungen der einzusetzenden Stoffmengen wurde dafür, basierend auf einer Arbeit von SUMI *et al.*, ein durchschnittlicher Wert von 7 mmol an erreichbaren Hydroxylgruppen pro Gramm Holz angenommen.^[208] Um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden pro Modifizierung Parallelansätze durchgeführt. Soweit möglich erfolgten die Anbindungsreaktionen in einem Synthesis 1 Liquid Flüssigphasensynthesegerät der Firma HEIDOLPH. Dies erlaubte es auf konventionelles Rühren mittels Rührfisch zu verzichten und so einen möglichen damit verbundenen mechanischen Abrieb am Holz zu vermeiden. Das gewählte Lösungsmittel war wasserfreies *N,N*-Dimethylformamid, da es ein gutes, dem Wasser vergleichbares Quellvermögen gegenüber Holz besitzt.^[209, 210] Das Lösungsmittelvolumen wurde so festgelegt, dass die Proben vollständig bedeckt waren und belief sich für Standardanbindungen im „Synthesis 1“ auf 2 mL, während bei den Modifizierungsreaktionen im Multigramm-Maßstab 10 mL zum Einsatz kamen. Dadurch ergeben sich in Abhängigkeit vom Probengewicht und der damit einzusetzenden Menge an Modifizierungsreagenz Konzentrationen von 0.16 – 0.33 mmol/mL bzw. entsprechend 0.59 – 1.15 mmol/mL.



Schema 4.1: Reaktionsprotokoll der Holzmodifizierungen.

Der Reaktion folgend wurden die Proben der Reihe nach mit je 50 mL Tetrahydrofuran, Chloroform und Diethylether gewaschen, über sechs Stunden im Trockenschrank bei 105 °C

getrocknet, über 24 Stunden mit dem eingangs angegebenen Lösungsmittelgemisch extrahiert, erneut für sechs Stunden getrocknet und schließlich eine weitere Stunde bei Raumtemperatur evakuiert. Damit sollte sichergestellt werden, dass nicht kovalent gebundene Reagenz- und Lösungsmittelreste entfernt wurden und festgestellte Gewichts- oder -abnahmen tatsächlich als Modifizierung der Strukturpolymere bestätigt werden konnten.

4.3.1. WPG- und QCO-Wert

Die erreichten Massenänderungen sind in Tabelle 4.4 festgehalten. Zur besseren Einschätzung der Ergebnisse wurde auch der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Holzproben untersucht (Tabelle 4.3). Dabei wurde festgestellt, dass bereits das Lösungsmittel allein zu Gewichtsverlusten von 1 – 3% führen kann, wobei die Temperatur eine wesentliche Rolle spielt. Der Zusatz der Basen erhöht diese Massenabnahme nur noch unwesentlich. Ebenfalls muss berücksichtigt werden, dass bedingt durch die Empfindlichkeit der Waage ($\Delta m \approx 0.1 - 0.4 \text{ mg}$) Abweichungen von bis zu 1.0% im WPG-Wert auftreten.

Tabelle 4.3: Einfluss von Lösungsmittel und Basen auf die Probenmasse.

T [°C]	DMF		DMF/NEt ₃ /DMAP	
	18 h	168 h	18 h	168 h
70	-0.4% – -1.0%	0% – -0.7%	0% – 0.5%	-1.1% – -1.3%
120	-1.9% – -2.8%	-1.3% – -2.3%	-2.7% – -3.7%	-0.7% – -2.4%

Tabelle 4.4: Erzielte Wertebereiche für WPG und QCO in den Erstanbindungen.

Verbindung	T [°C]	70		120	
	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
111	18	9 – 14	0.51 – 0.78	17 – 24	0.94 – 1.38
	72	14 – 23	0.77 – 1.30	20 – 33	1.12 – 1.90
	168	15 – 26	0.85 – 1.46	32 – 34	1.81 – 1.92
112	18	7 – 11	0.36 – 0.54	19 – 20	0.93 – 0.99
	72	18 – 23	0.89 – 1.14	18 – 24	0.89 – 1.20
	168	21 – 27	1.05 – 1.35	18 – 43 (63)	0.88 – 2.10 (3.10)

Tabelle 4.4 (Fortsetzung): Erzielte Wertebereiche für WPG und QCO in den Erstanbindungen.

Verbindung	T [°C]	70		120	
	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
113	18	6 – 8	0.20 – 0.30	13 – 18	0.49 – 0.67
	72	15 – 27	0.53 – 0.98	20 – 41	0.71 – 1.49
	168	16 – 29	0.59 – 1.05	16 – 44 (51)	0.60 – 1.58 (1.85)
114	18	8 – 13	0.51 – 0.53	14 – 22	0.57 – 0.90
	72	15 – 36	0.64 – 1.53	17 – 35	0.69 – 1.46
	168	23 – 30	0.98 – 1.24	16 – 33 (60)	0.69 – 1.37 (2.54)
115	18	11 – 15	0.37 – 0.49	16 – 19	0.55 – 0.65
	72	16 – 23	0.53 – 0.77	16 – 24	0.52 – 0.83
	168	20 – 27	0.68 – 0.91	20 – 26	0.66 – 0.88
116	18	10 – 12	0.45 – 0.53	17 – 22	0.75 – 1.00
	72	21 – 24	0.96 – 1.09	31 – 37	1.40 – 1.64
	168	27 – 40	1.22 – 1.78	34 – 39	1.52 – 1.72
117	18	5 – 8	0.20 – 0.30	12 – 17	0.46 – 0.64
	72	15 – 18	0.59 – 0.70	30 – 39	1.17 – 1.49
	168	19 – 36	0.73 – 1.38	28 – 44	1.10 – 1.69
118	18	5 – 10	0.21 – 0.60	16 – 20	0.98 – 1.25
	72	13 – 19	0.83 – 1.15	28 – 34	1.73 – 2.10
	168	14 – 25	0.90 – 1.55	28 – 41	1.75 – 2.58
119	18	13 – 19	1.03 – 1.50	26 – 32	2.01 – 2.24
	72	22 – 29	1.67 – 2.24	23 – 33	1.78 – 2.52
	168	29 – 31	2.27 – 2.43	28 – 34	2.14 – 2.59

Es zeigte sich, dass ausnahmslos jede Verbindung bereits bei 18 h und 70 °C WPG-Werte von durchschnittlich 10% erreichte. Dies ließ sich durch Verlängerung der Reaktionszeit auf eine Woche in den meisten Fällen auf über 20%, bei den Modifizierungen mit den 2-Cumyldimethylsilyl- (**116**), 2-Methyldecyl- (**117**) und 4-Cyano-substituierten Verbindungen (**119**) auf über 30% erhöhen. Es ist klar erkennbar, dass sich die mittleren WPG-Werte nach 72 h gegenüber denen nach 18 h fast verdoppelt haben, während sie nach 168 h häufig nur noch um einige Prozent ansteigen (Abbildung 4.12). Dies weist darauf hin, dass der Großteil der

zugänglichen Hydroxylgruppen nach drei Tagen in den neu gebildeten Esterfunktionen gebunden ist.

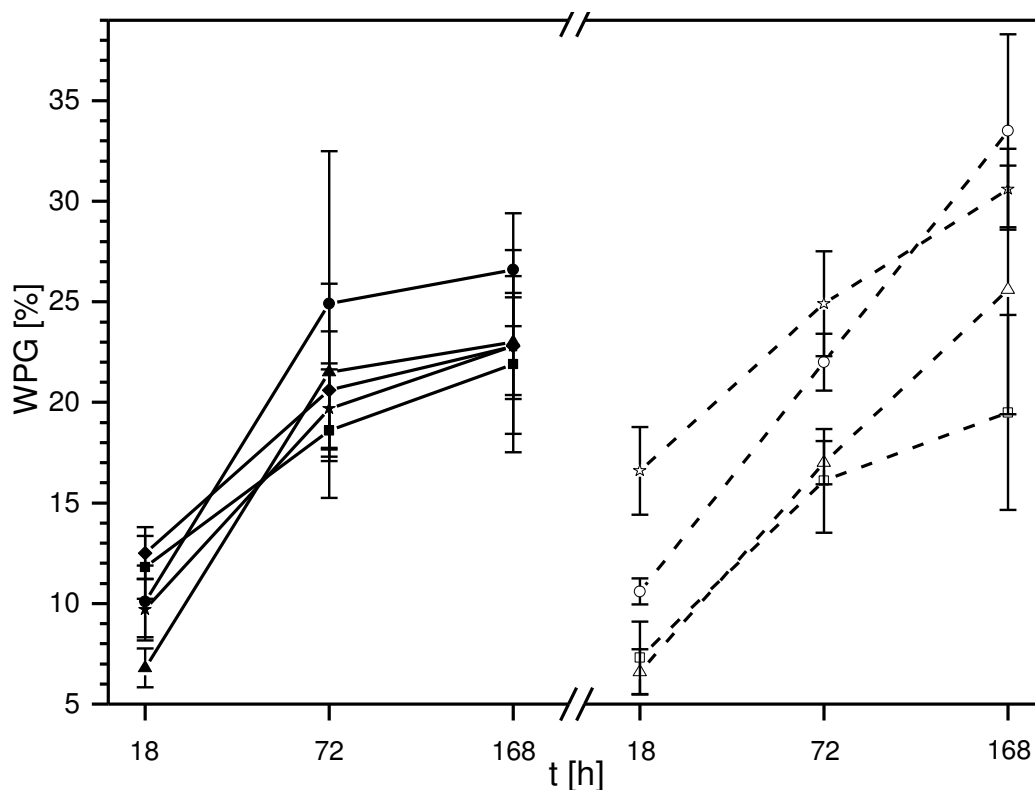


Abbildung 4.12: Vergleich der WPG-Mittelwerte bei 70 °C: 111 ■—, 112 ★—, 113 ▲—, 114 ●—, 115 ◆—, 116 ○---, 117 △---, 118 □---, 119 ☆---.

Bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C ist immer noch ein Anstieg der Anbindungswerte erkennbar, wobei der in Abbildung 4.12 zu beobachtende Trend ebenfalls sichtbar ist (Abbildung 4.13). Alle Verbindungen erreichen Massenzunahmen ab 15% über Nacht bis hin zu ca. 40% nach einer Woche. Vereinzelt wurden Spitzenwerte von 50% und 60% erzielt, wobei in mindestens einem dieser Fälle ein Austrocknen durch eine Undichtigkeit des Reaktionsgefäßes festgestellt wurde. Unter Umständen kann dies in Form von trocken-chemischen Ansätzen bei zukünftigen Untersuchungen gezielt eingesetzt werden, um die WPG-Werte weiter zu steigern.

Ausnahmen zur generellen Tendenz bilden die Umsetzungen mit der aktivierten 4-Cyanobenzoessäure (119). Hohe Werte von fast 30% werden schon früh erzielt, durch Ausweitung der Reaktionszeit aber nicht nennenswert verbessert. Dabei fällt auch auf, dass die maximalen WPG-Werte die bei 70 °C erhaltenen Resultate, nicht übertreffen. Für sehr gute Ergebnisse bei der Anbindung von 119 sind entweder eine lange Reaktionszeit oder eine hohe Temperatur folglich nicht notwendig.

Darüber hinaus konnte für alle Modifizierungsreagenzien beobachtet werden, dass die erhaltenen Massenänderungen auch nach zwei Jahren des Lagerns der Proben in Laboratmosphäre beständig waren.

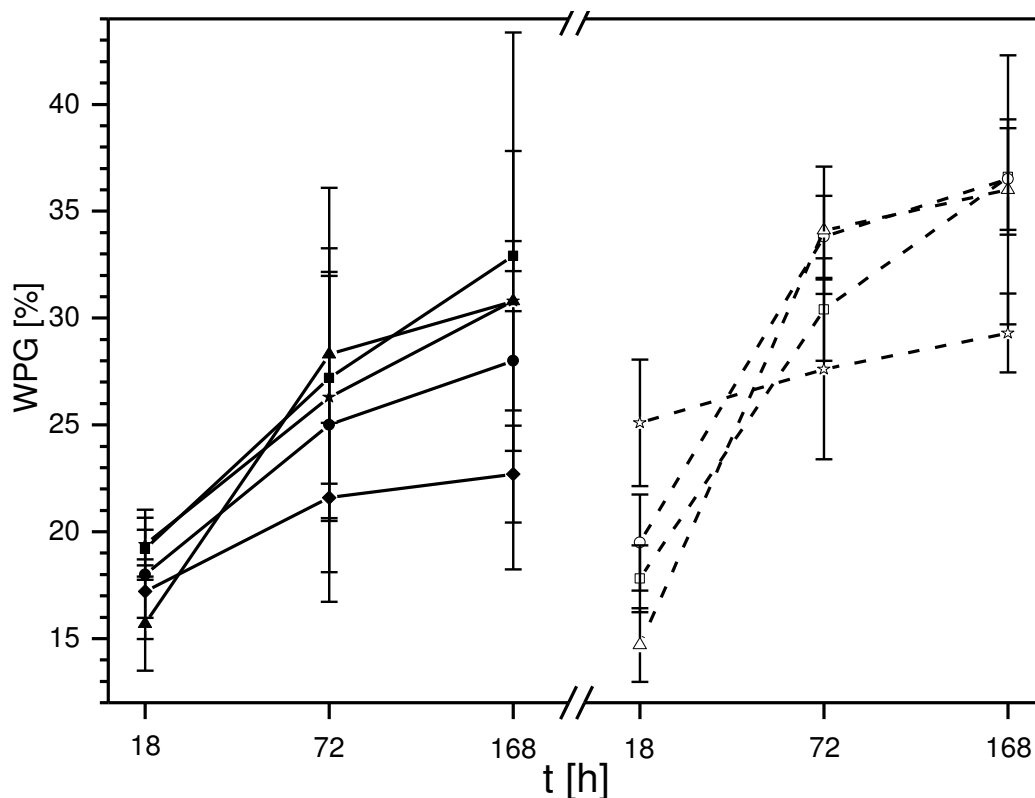


Abbildung 4.13: Vergleich der WPG-Mittelwerte bei 120 °C: **111** ■—, **112** ★—, **113** ▲—, **114** ●—, **115** ◆—, **116** ○---, **117** △---, **118** □---, **119** ☆---.

Ein Vergleich der von der Molmasse abhängigen QCO-Werte belegt erwartete Anbindungstendenzen hinsichtlich des sterischen Anspruchs der aktivierten Säuren (Abbildung 4.14). So erzielen die Reagenzien **111**, **112** und **118** mit den kleineren TMS-, Allyl-DMS- und *tert*-Butylgruppen durchschnittlich doppelt so hohe Ergebnisse, wie die unter gleichen Bedingungen eingesetzten Verbindungen **113**, **115** und **117** mit den größeren Alkylresten. Die phenylsubstituierten Derivate **114** und **116** ordnen sich, möglicherweise aufgrund ihrer planaren Struktur, ebenfalls im oberen Bereich mit ein und liegen dicht an den Werten des jeweiligen trimethylierten Vertreters. Bei Erhöhen der Temperatur auf 120 °C vergrößert sich der Abstand der Kurven zueinander, wobei der sterische Aspekt der Reagenzien weiter unterstrichen wird (Abbildung 4.15).

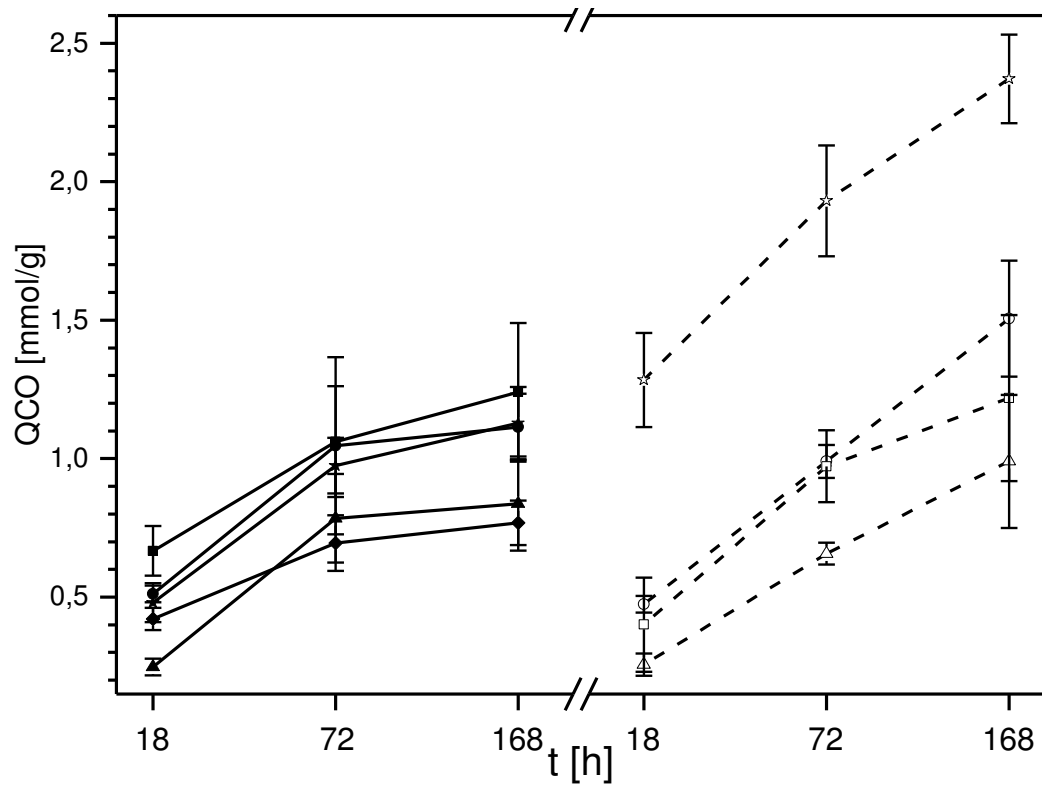


Abbildung 4.14: Vergleich der QCO-Mittelwerte bei 70 °C: 111 ■—, 112 ★—, 113 ▲—, 114 ●—, 115 ◆—, 116 ○---, 117 △---, 118 □---, 119 ☆---.

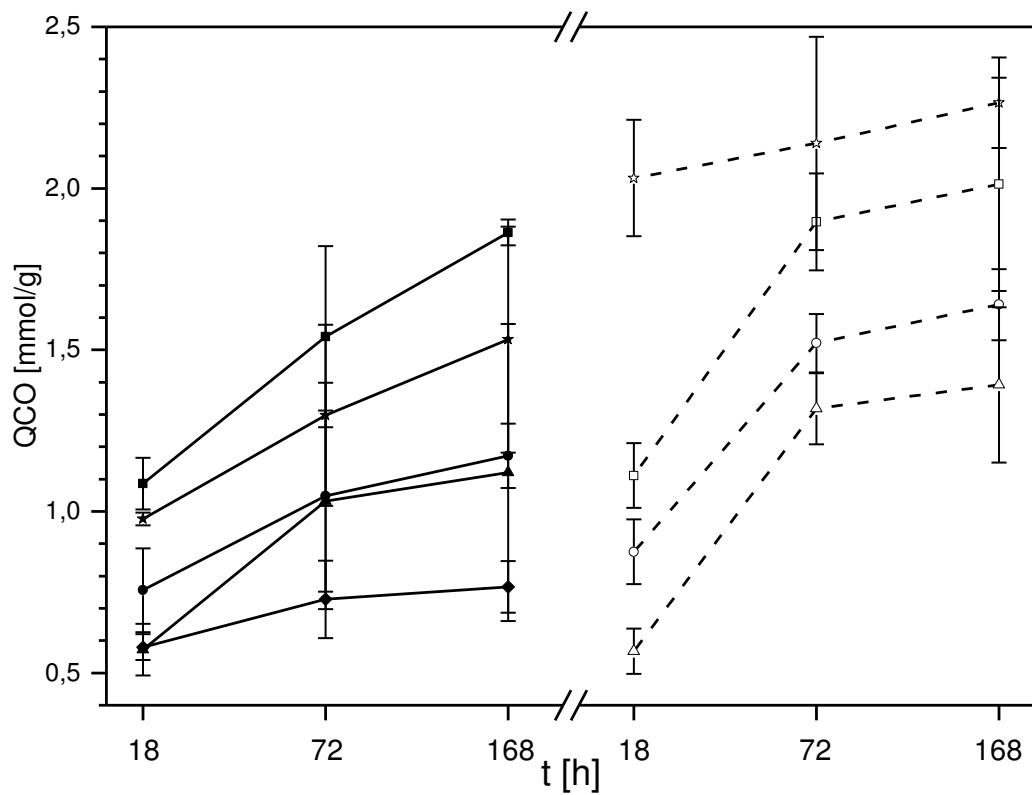


Abbildung 4.15: Vergleich der QCO-Mittelwerte bei 120 °C: 111 ■—, 112 ★—, 113 ▲—, 114 ●—, 115 ◆—, 116 ○---, 117 △---, 118 □---, 119 ☆---.

In beiden Diagrammen ist erkennbar, dass die silylsubstituierten Benzoesäuren **111**, **113** und **114** ähnliche Ergebnisse erzielen, wie die analogen Kohlenstoffverbindungen **116**, **117** und **118**. Ein Einfluss des Siliziumatoms auf die Reaktivität der Reagenzien kann daher ausgeschlossen werden. Zudem fällt auf, dass sich die aktivierte 4-Cyanobenzoesäure **119** sehr deutlich von den anderen Verbindungen abhebt. Neben der weitaus geringeren sterischen Hinderung, bietet die Desaktivierung des aromatischen Kerns durch die Nitrilgruppe eine mögliche Erklärung für den besseren Verlauf der Veresterung mit den Holz-Hydroxylgruppen. Mathematisch lässt sich das über die von HAMMETT präsentierte Gleichung (6) ausdrücken, die den Einfluss eines *m*- oder *p*-Substituenten auf das Reaktionsgleichgewicht bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit eines Reaktionszentrums in einer aromatischen Seitenkette beschreibt.^[211] Eine ähnliche Beobachtung machte auch schon DRAFZ mit dem Fluorsubstituenten.^[22]

$$\log\left[\frac{k}{k_0}\right] \propto \log\left[\frac{K}{K_0}\right] = \sigma \cdot \rho \quad (6)$$

- k* = Geschwindigkeitskonstante des substituierten Systems
- k*₀ = Geschwindigkeitskonstante des unsubstituierten Systems
- K* = Gleichgewichtskonstante des substituierten Systems
- K*₀ = Gleichgewichtskonstante des unsubstituierten Systems
- ρ* = Reaktionskonstante
- σ* = Substituentenspezifische Hammett-Konstante

Die Werte der Hammett-Konstanten für die TMS-, *tert*-Butyl- und CN-Gruppen können der Literatur entnommen werden (Tabelle 4.5).^[211-213] Analog zu den QCO-Ergebnissen liegen die *σ*-Werte beider Trimethylfunktionen dicht beieinander, was den Erfahrungswert widerspiegelt, dass im Vergleich zum Cyanosubstituenten unter gleichen Bedingungen ähnliche Resultate erwartet werden können. Der Unterschied in den *σ*-Konstanten in Kombination mit den Anbindungswerten lässt darüber hinaus die Schlussfolgerung zu, dass Modifizierungen bei Aromaten mit elektronenziehenden Substituenten, wie z. B. der Nitrogruppe, besser ablaufen.

Tabelle 4.5: Hammett-Konstanten für verschiedene Substituenten.^[211-213]

Substituent	<i>σ</i> -Wert
<i>p</i> -Trimethylsilyl	-0.07 – 0.00
<i>p-tert</i> -Butyl	-0.20
<i>p</i> -Cyano	0.63 – 0.70
<i>p</i> -Nitro	0.71 – 0.78

4.3.2. ATR-Infrarotspektroskopie

Die gemessenen Infrarotspektren werden zwecks besserer Übersichtlichkeit geteilt. Ein Vergleich zwischen den silylmodifizierten Holzproben (**III** – **VII**) und dem extrahierten Holz (**II**) findet sich in Abbildung 4.16, eine entsprechende Gegenüberstellung mit den Alkylverbindungen (**VIII** – **XI**) in Abbildung 4.17.

Für die silylmodifizierten Hölzer zeigen sich in allen Spektren drei Bereiche mit deutlichen Änderungen gegenüber der Vergleichsprobe. Am stärksten fällt hierbei die Zunahme der Carbonylstreckschwingung um 1720 cm^{-1} (**b**) auf, was ein eindeutiger Hinweis auf die neuen Esterfunktionen ist. Unterstützt wird dies einerseits durch die ebenfalls intensiveren C–O-Valenzschwingungen bei 1260 cm^{-1} (**i**). Andererseits tritt bei 1087 cm^{-1} (**k**) das Signal der C–O–C-Streckschwingungen stärker hervor. Als Nachweis der erfolgreichen Einführung der Silylfunktionen ist die neu auftretende Bande der Si–C-Streckschwingung bei 742 cm^{-1} (**o**) zu sehen. Ebenso ist die symmetrische Deformationsschwingung der silylgebundenen Methylgruppen zwischen 1290 und 1240 cm^{-1} erkennbar, die zwar von der bereits erwähnten Schwingung der C–O-Einfachbindung überlagert wird, jedoch zu einer gut sichtbaren Aufspaltung führt. Zusätzlich können für Modifizierungen mit dem Trimethylsilylderivat **111** (Spektrum **III**) die von SOCRATES erwähnten unterschiedlichen Intensitäten dieser Aufspaltung beobachtet werden.^[180] Darüber hinaus werden für alle Proben die aromatischen C=C-Valenzschwingungen bei 1600 cm^{-1} (**e**) sowie infolge des Schweratomeffekts des Siliziums bei 1550 cm^{-1} (**f**) stärker betont. Es ist denkbar, dass die C–H-Deformationsschwingungen des 1,4-disubstituierten Kernes sich in der neuen Bande um 833 cm^{-1} (**m**) wiederfindet. Unter Berücksichtigung der Signale in den Spektren der Alkylderivate **VIII** – **XI** im gleichen Bereich erscheint dies jedoch als zweifelhaft. Die Aufspaltung dieses Signals bei einigen Verbindungen zeigt zudem den Einfluss weiterer Schwingungen, die jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden können. Die für aromatische Substitutionsmuster charakteristischen Oberton- und Kombinationsschwingungen um 1900 cm^{-1} sind nicht erkennbar.

Neben den allgemein zu beobachtenden Signalen können noch einige weitere substanzspezifische Banden identifiziert werden. Dazu gehören bei Modifizierungen mit der Verbindung **112** (**IV**) die Streck- und Deformationsschwingung der allylischen C=C-Gruppe bei 1630 cm^{-1} (**d**) und 895 cm^{-1} (**l**). Für das Octylderivat **113** (**V**) zeigt sich eine gut sichtbare Aufspaltung der Signale im Bereich der C–H-Valenzschwingungen von 2850 bis 2950 cm^{-1} (**a**). Des Weiteren kann hier die Intensivierung der C–H-Banden bei 1455 cm^{-1} (**g**) und 1388 cm^{-1} (**h**) beobachtet werden, was von SOCRATES als typisch für Siliziumverbindungen mit langkettigem Alkylrest beschrieben wird. Bei Proben mit angebundener Dimethylphenylsilylfunktion **114** (**VI**) treten zwei charakteristische Signale bei 779 cm^{-1} (**n**) und 700 cm^{-1} (**p**)

hervor, die durch die aromatische Monosubstitution des zweiten Phenylrestes hervorgerufen werden.

Beim Brombutyl-Derivat **115** (VII) fallen die Änderungen im Spektrum im Vergleich zu den anderen Modifizierungsreagenzien insgesamt schwächer aus. Die erwarteten brominduzierten Schwingungen bei $1315 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{\text{C-H}_2\text{Br}}$) sowie $645 - 635 \text{ cm}^{-1}$ und $565 - 555 \text{ cm}^{-1}$ (beide Male $\nu_{\text{C-Br}}$ des aliphatischen Bromrestes) sind nicht sichtbar, was in der Überlagerung durch andere Signale begründet sein kann. Dafür zeigt sich deutlich eine Bande bei 1650 cm^{-1} (c). Die Theorie, dass es sich dabei ähnlich wie bei **112** um eine aliphatische Doppelbindungsstretschwingung resultierend aus einer Eliminierung handelt, ließ sich durch sekundäre Anbindungsversuche, wie in Kapitel 0 beschrieben, widerlegen. Es wurde keine Zweitmodifizierung beobachtet. Unter den gegebenen basischen Bedingungen der Erstanbindung besteht die Möglichkeit für eine Substitution als Nebenreaktion. Da keine spezifischen Signale detektiert werden, die einem speziellen von der Holzmatrix unterschiedlichen Substituenten zugeordnet werden können, kommt folglich nur die Hydroxylgruppe als neue am Butylrest eingeführte Funktion in Frage.

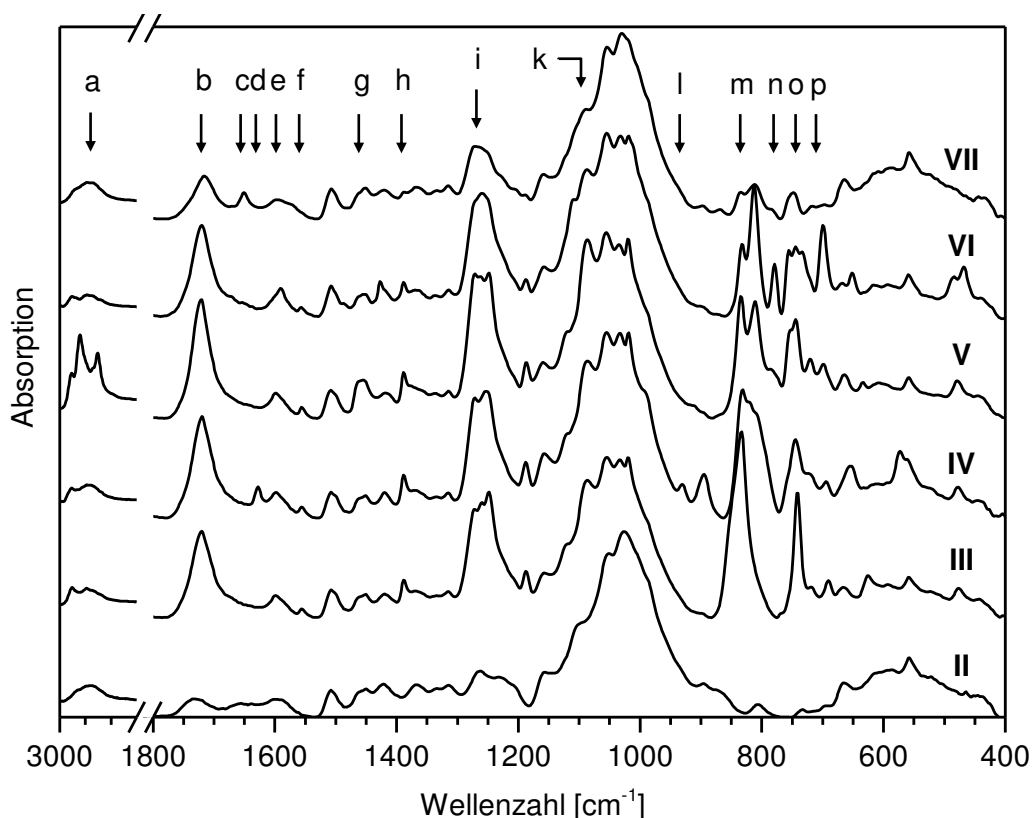


Abbildung 4.16: ATR-IR-Spektren der silylmodifizierten Holzproben: extrahiertes Kiefernurnier (II), **111** (III), **112** (IV), **113** (V), **114** (VI), **115** (VII).

Durch die gleichen strukturellen Kernkomponenten und ähnliche Substituenten finden sich auch in den Spektren der Modifizierungen mit den Kohlenstoffanaloga die zuvor erwähnten typischen Signale für die neue Estergruppe: die C=O-Streckschwingungen (**c**, 1720 cm^{-1} bzw. 1727 cm^{-1} für **IX**), die aromatischen C=C-Valenzschwingungen (**d**, 1609 cm^{-1}) sowie die C–O- (**f**, 1265 cm^{-1}) und C–O–C-Streckschwingungen (**g**, 1098 cm^{-1}). Darüber hinaus gibt es bei allen vier Verbindungen drei Banden bei ungefähr 856 cm^{-1} (**h**), 768 cm^{-1} (**i**) sowie um 699 cm^{-1} (**l**). Vergleiche mit IR-Spektren literaturbekannter Verbindungen zeigen diese Signale als eine Eigenheit einiger Benzol- oder Benzoylderivate wie *tert*-Butylbenzol, 2-Phenyl-2-propanol, α,α -Dimethylphenylelessigsäure, *p-tert*-Butylbenzoesäure oder *p-tert*-Butylbenzoesäuremethylester.^[214] Eine generelle Aussage, dass es sich hierbei um charakteristische Schwingungen von mono- oder 1,4-disubstituierten Benzolen mit *para*-ständigem quartären Kohlenstoffatom handelt, kann aufgrund von Gegenbeispielen wie *p*-Acetoxystyrol oder α -Methylstyrol allerdings widerlegt werden. Eine genaue Zuordnung dieser Banden ist daher nicht möglich.

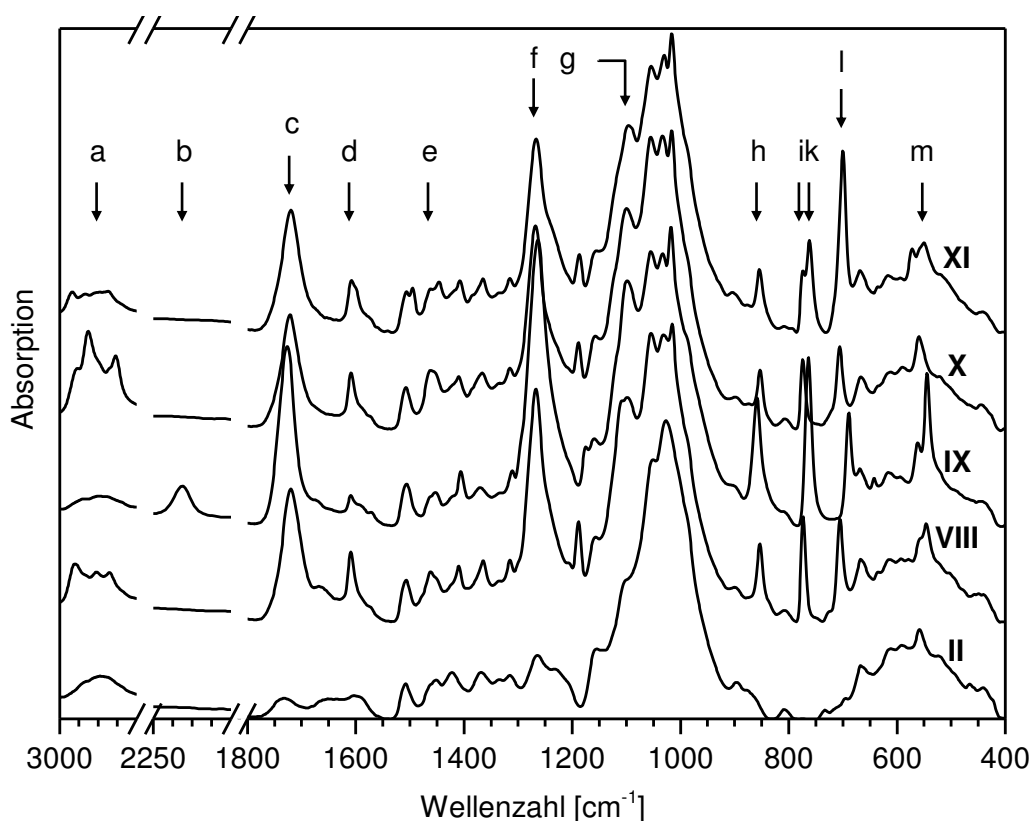


Abbildung 4.17: ATR-IR-Spektren der alkylierten Holzproben: extrahiertes Kiefernurnier (**II**), **118** (**VIII**), **119** (**IX**), **117** (**X**), **116** (**XI**).

Analog zu den Silanen weisen auch die Spektren der kohlenstoffsubstituierten Benzoesäurederivate nach der Anbindung verbindungsspezifische Signale auf. So kann die

eingeführte Cyanogruppe (**IX**) über die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung bei 2231 cm^{-1} (**b**) sowie eine Kombination aus aromatischer Ring- und C-N -Deformationsschwingung bei 544 cm^{-1} (**m**) nachgewiesen werden. Umsetzungen mit der aktivierten (2-Methyldec-2-yl)-benzoesäure (**117**, **X**) zeigen identische Veränderungen wie sie bereits bei Anbindungen mit dem Silizium-analogon **113** zu beobachten waren (**a**, $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$; **e**, 1462 cm^{-1}). Ähnlich verhält es sich mit der Modifizierung durch **116**. Wie bereits bei **114** (**VI**) spiegelt sich auch im Spektrum **XI** das Substitutionsmuster des zweiten Phenylrings in den Signalen **k** (774 cm^{-1}) und **l** (700 cm^{-1}) wider. Dabei kommt es durch Überlappungen mit den bereits erwähnten Banden bei 768 cm^{-1} (**i**) und 699 cm^{-1} (**l**) zur Signalaufspaltung bzw. -intensivierung.

4.3.3. Kontaktwinkelmessungen

Im Gegensatz zu den Anbindungswerten ließ sich bei den Kontaktwinkeln kein Einfluss von Lösungsmittel und Basen feststellen (Tabelle 4.6). Ein Vergleich mit den Ergebnissen für die unmodifizierten Proben (Tabelle 4.2) zeigt einen durchschnittlichen Winkel von 90° , was dicht am Wert des extrahierten Holzes liegt. Eine Zunahme oder mit dem Massenverlust verbundene Abnahme der Hydrophobisierung ist nicht erkennbar.

Tabelle 4.6: Kontaktwinkel nach Erwärmen in Lösungsmittel mit und ohne Zusatz der Basen NEt_3 und DMAP.

Parameter	T [$^\circ\text{C}$]	70		120	
	t [h]	$\Theta \pm \sigma$		$\Theta \pm \sigma$	
		[$^\circ$]		[$^\circ$]	
DMF	18	94.8 ± 16.1	108.1 ± 13.6	96.4 ± 12.9	96.6 ± 10.8
	168	83.4 ± 16.3	99.6 ± 9.9	72.0 ± 2.3	76.7 ± 4.5
DMF/Basen	18	77.8 ± 8.1	83.9 ± 8.1	86.2 ± 10.4	98.1 ± 13.7
	168	73.3 ± 11.2	99.1 ± 9.3	62.0 ± 4.5	102.8 ± 12.3

Der Tabelle 4.7 können die für jede Erstanbindung gemessenen Kontaktwinkel entnommen werden. Angegeben sind die jeweils höchsten (Θ_{max}) und niedrigsten Werte (Θ_{min}) mit den berechneten Standardabweichungen, die bei einer Lichtintensität von 20% aufgenommen wurden.

Tabelle 4.7: Gemessene Kontaktwinkel der Erstanbindungsproben.

Verbindung	T [°C]	70		120	
	t [h]	$\Theta_{\min} \pm \sigma$ [°]	$\Theta_{\max} \pm \sigma$ [°]	$\Theta_{\min} \pm \sigma$ [°]	$\Theta_{\max} \pm \sigma$ [°]
111	18	124.3 ± 6.8	124.7 ± 11.3	127.5 ± 9.1	129.0 ± 5.4
	72	127.3 ± 5.6	134.4 ± 6.4	125.5 ± 7.5	128.6 ± 7.4
	168	124.4 ± 6.3	127.6 ± 10.9	133.7 ± 9.8	138.6 ± 7.4
112	18	121.8 ± 4.4	123.6 ± 10.6	126.3 ± 6.3	136.4 ± 7.2
	72	120.3 ± 10.7	121.8 ± 8.3	136.1 ± 5.7	136.2 ± 9.4
	168	125.0 ± 4.4	126.7 ± 9.1	127.7 ± 8.5	155.5 ± 17.8
113	18	123.1 ± 8.0	129.7 ± 8.0	137.9 ± 7.9	139.5 ± 5.2
	72	128.6 ± 6.5	129.3 ± 5.9	135.9 ± 8.2	148.2 ± 3.4
	168	132.7 ± 5.5	134.7 ± 3.5	138.7 ± 8.7	141.6 ± 8.7
114	18	121.4 ± 7.0	121.5 ± 8.6	122.3 ± 11.8	128.0 ± 7.8
	72	121.3 ± 9.0	132.2 ± 8.8	120.7 ± 8.8	127.5 ± 9.4
	168	125.1 ± 11.6	126.2 ± 7.6	126.7 ± 9.0	135.6 ± 6.7
115	18	104.6 ± 9.5	110.4 ± 6.2	106.8 ± 12.6	110.2 ± 6.2
	72	113.6 ± 6.0	123.4 ± 6.4	102.2 ± 8.1	105.5 ± 8.8
	168	108.7 ± 5.6	116.9 ± 8.6	106.8 ± 11.4	110.8 ± 17.3
116	18	117.5 ± 9.3	124.2 ± 10.5	116.3 ± 8.1	125.3 ± 7.9
	72	117.4 ± 6.6	125.9 ± 7.1	120.4 ± 5.8	128.6 ± 7.4
	168	117.4 ± 7.0	127.7 ± 10.5	122.5 ± 5.4	123.6 ± 10.3
117	18	127.0 ± 10.1	134.7 ± 8.8	136.4 ± 7.4	140.2 ± 4.8
	72	137.9 ± 6.1	142.0 ± 5.1	141.0 ± 6.1	145.3 ± 4.6
	168	140.0 ± 6.0	149.7 ± 6.0	126.8 ± 10.3	147.7 ± 5.0
118	18	117.5 ± 10.9	129.4 ± 10.3	125.2 ± 6.7	128.8 ± 7.3
	72	104.8 ± 10.7	134.5 ± 10.0	128.1 ± 7.7	143.7 ± 7.8
	168	128.5 ± 6.6	133.5 ± 4.7	119.0 ± 5.8	132.2 ± 5.4
119	18	111.2 ± 10.7	117.4 ± 12.3	111.7 ± 10.2	118.2 ± 8.8
	72	116.7 ± 5.5	120.8 ± 9.0	109.6 ± 10.2	112.7 ± 6.2
	168	106.5 ± 12.3	121.0 ± 7.4	98.6 ± 10.3	116.2 ± 15.7

Allgemein kann anhand der erhaltenen Werte bestätigt werden, dass die Modifizierungen zu einer deutlichen Hydrophobisierung des Materials über den bereits durch die Extraktion erreichten Effekt hinaus führten. Dabei können bei Betrachtung der Entwicklung des Kontakt-

winkels über alle getesteten Verbindungen die Tendenzen beobachtet werden, dass Θ generell mit Erhöhung der Temperatur und Ausweitung des Zeitrahmens zunimmt (Abbildung 4.18).

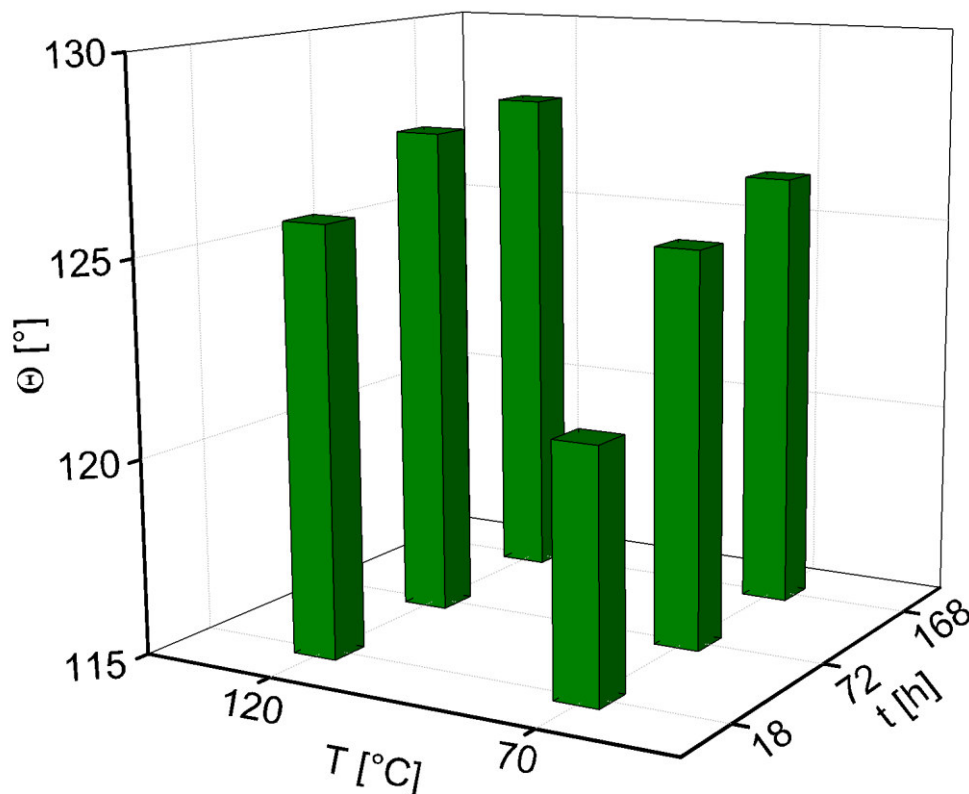


Abbildung 4.18: Entwicklung der Kontaktwinkel bei steigender Temperatur und zunehmender Zeit. Aufgetragen sind die substanzübergreifenden Mittelwerte aller Einzelmessungen pro T-t-Parameterkombination.

Wie bereits unter Kapitel 4.1.3 erwähnt, ist es nicht sinnvoll einen Zusammenhang zu einzelnen QCO- und WPG-Ergebnissen bzw. daraus folgend zur Reaktionszeit herzustellen. Es lassen sich aber einige qualitative Aussagen treffen. Mit einer Reaktionstemperatur von 70 °C bewegen sich die Ergebnisse sowohl für die silylierten als auch die alkylierten Modifizierungsreagenzien generell in einem Bereich von 121 – 128 ° (Verbindungen **111**, **112**, **114**, **116**, **118**). Wie bei den Massenänderungen (Kapitel 4.3.1) ist auch hier kein nennenswerter Einfluss des Siliziumatoms erkennbar. Anbindungen mit den octylsubstituierten Derivaten **113** und **117** erreichen erwartungsgemäß höhere Werte von 130 ° bzw. 139 °. Für Umsetzungen mit **119** ergeben sich niedrige Resultate um 117 °, was verständlich ist, da es sich bei der Nitrilfunktion mit 3.7 D um eine stark polare Gruppe und einen guten Akzeptor für Wasserstoffbrücken handelt.^[215] Ein ähnlicher Wert von durchschnittlich 113 ° wird auch bei Modifizierungen mit der brombutylsubstituierten aktivierten Säure **115** erhalten. Die C-Br-Bindung ($\mu = 1.38$ D) verfügt über eine vergleichsweise geringe Polarität, es

besteht aber zusätzlich die Möglichkeit zur Ausbildung sogenannter Halogenbrücken, wie sie u. a. von GUTHRIE, MULLIKEN sowie POLITZER *et al.* beschrieben wurden.^[216-219]

Anbindungen, die bei 120 °C durchgeführt wurden, weisen leicht abweichende Kontaktwinkel auf. Der Wertebereich verschiebt sich zu 133 ° (Verbindungen **111**, **112**, **114**, **116**, **118**) während mit den höher alkylierten Substanzen **113** und **117** mittlere Winkel bis 140 ° erreicht werden. Für die polaren Reagenzien **115** und **119** ist dagegen eine leichte Abnahme zu 107 – 110 ° erkennbar. Zwar sind Rückschlüsse auf spezifische Anbindungswerte nicht möglich, dennoch lassen diese Beobachtungen auf einen allgemein höheren Modifizierungsgrad schließen.

Um eine zusätzliche Aussage über die Qualität der Hydrophobisierung machen zu können, erfolgt zudem eine Gegenüberstellung mit zwei anderen bekannten stark hydrophoben Materialien (PTFE, Parafilm). Ein direkter Vergleich der Kontaktwinkel ist hierbei nicht sinnvoll, da die Rauigkeit der Holzoberfläche, wie unter Kapitel 4.1.3 beschrieben, einen starken Einfluss auf die Werte hat. Daher erfolgte eine Anpassung der Materialverhältnisse, indem drei ausgewählte Holzproben, mit einer SPECAC Graseby 15 Tonnen Hydraulikpresse jeweils für 20 Minuten einem Druck von 10 Tonnen ausgesetzt wurden. Die vorher und hinterher bestimmten Kontaktwinkel sind in Tabelle 4.8 wiedergegeben. Die gemessenen Winkel von PTFE-Karton und Parafilm können ebenfalls der Tabelle entnommen werden. Literaturwerte bestätigen die erhaltenen Ergebnisse für beide Materialien.^[185-187, 220-222]

Tabelle 4.8: Erhaltene Kontaktwinkel nach dem Pressen der Proben.

Verbindung	$\Theta \pm \sigma$ [°]	
	vor dem Pressen	nach dem Pressen
111	124.7 ± 11.3	88.6 ± 4.1
113	148.2 ± 3.4	120.8 ± 10.2
115	110.8 ± 17.3	n. b.
PTFE	106.0 ± 3.9	
Parafilm	103.5 ± 4.0	

Die modifizierten Proben zeigen sich nun deutlich hydrophiler, was durch die Zerstörung der Zellen infolge des Drucks und die damit verbundene Schaffung neuer Oberflächen erklärbar ist. Dennoch ist auch in den Kontaktwinkeln nach dem Pressen die Tendenz in der Hydrophobisierung der Hölzer untereinander noch gut erkennbar. Der Erwartung entsprechend reicht aber nur der aus der Anbindung mit dem langkettigen Alkylderivat **113** stammende

Holzchip an die Werte der Vergleichsmaterialien heran. Während die mit **111** behandelte Probe noch als hydrophob angesehen werden kann, war es bei dem mit **115** modifizierten Holz nicht mehr möglich Kontaktwinkel zu bestimmen. Der Wassertropfen wurde innerhalb weniger Sekunden aufgenommen, wodurch diese Probe als hydrophil zu betrachten ist.

4.3.4. Röntgenspektroskopische Analysen

Wie in Kapitel 4.2.3 gezeigt werden konnte, werden Verunreinigungen der Oberfläche gut durch die vorausgehende Extraktion entfernt, wodurch in den Spektren der extrahierten Proben (Abbildungen 4.6 und 4.8) nur noch die Signale für Kohlenstoff, Sauerstoff sowie eventueller Trägermaterialien zu sehen sind. Infolgedessen lässt sich die erfolgreiche Modifizierung, zusätzlich zur ATR-IR-Spektroskopie, über die neu eingeführten und mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie detektierten Heteroatome belegen.

4.3.4.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Beispielhaft werden die gemessenen Spektren von mit **112 (IV)** und **113 (V)** modifizierten Proben mit dem des extrahierten Holzes (**II**) verglichen (Abbildung 4.19). Dabei zeigen sich gegenüber den bisher beobachteten Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Trägermaterialbanden (i, ii, iii, vgl. Kapitel 4.2.3.1) deutlich die neuen Signale für die 2s- und 2p-Orbitale des Siliziums bei 104 eV (iv) und 155 eV (iv). Auch Stickstoff kann gelegentlich mit bis zu 2% (v, N1s ~404 eV) noch detektiert werden. Dies deutet daraufhin, dass während der Reaktion freigesetztes 1*H*-Benzotriazol (**110**) durch die anschließende Extraktion nicht in jedem Fall vollständig ausgewaschen werden konnte. Die Signale für Brom (Br3d ~69 eV, Br3p ~185 eV, Br3s ~256 eV) aus Anbindungen mit **115** werden nicht gefunden. Durch das stöchiometrische Verhältnis von 1:1 zum Silizium wäre zu erwarten, dass der Gehalt ebenfalls bei 2 – 3% liegt. Da keine Effekte bekannt sind, durch die ein entsprechendes Signal maskiert wäre, kann das Fehlen nur durch die tatsächliche Abwesenheit des Bromatoms auf der gemessenen Oberfläche erklärt werden. Als ein Grund hierfür käme die auf der unter 4.3.2 erwähnten Substitution als Nebenreaktion in Frage. Andererseits ist auch der Einfluss der Messmethode auf das Holz und seine atomare Zusammensetzung durch den hohen Energieeintrag nicht zu vernachlässigen, wodurch besonders im oberflächennahen Bereich die Kohlenstoff-Brom-Bindungen gespalten werden und das Halogenatom der Messung entzogen wird.

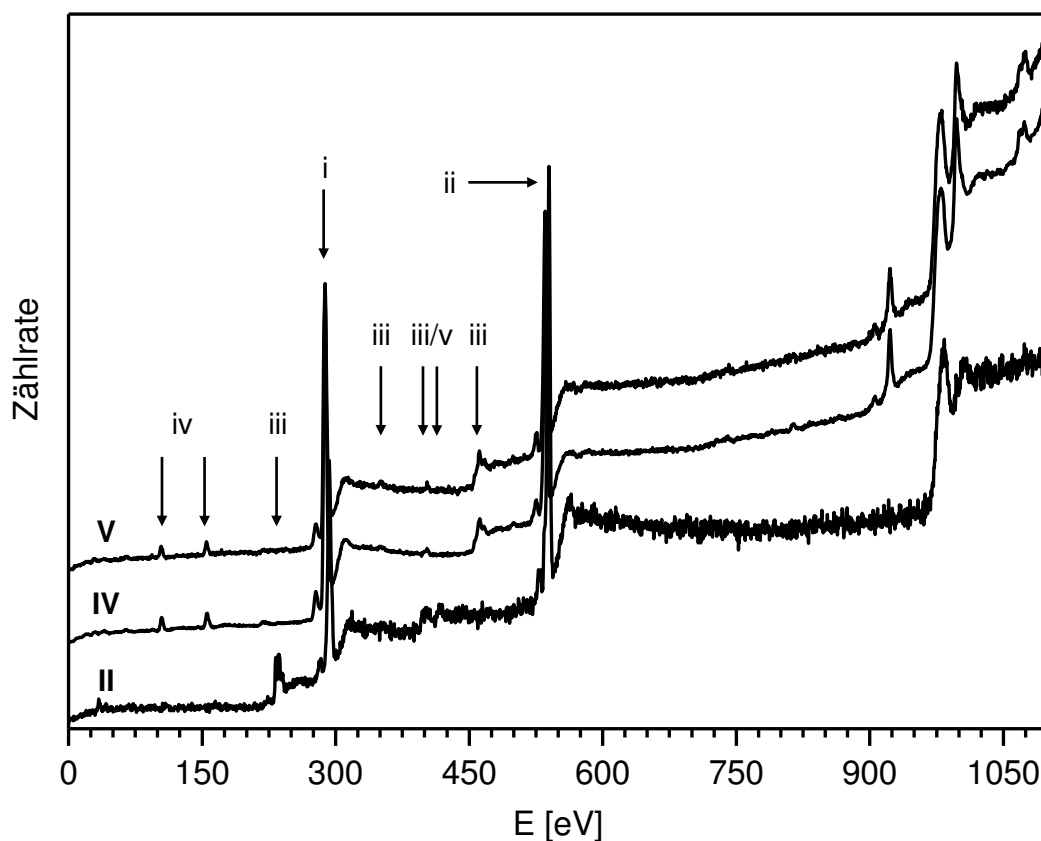


Abbildung 4.19: XPS-Spektren von extrahiertem (II) und modifiziertem (112, IV; 113, V) Kiefernurnier.

Tabelle 4.9: Prozentuale Atommassen und C/O-Verhältnisse der silylmodifizierten Proben.

Probe	QCO [mmol/g]	C [At.%]	O [At.%]	Si [At.%]	C/O
extrahiert	-	60.1	39.9		1.51
111	1.49	74.6	21.3	2.9	3.50
112	1.14	72.3	25.3	2.4	2.86
113	1.05	75.9	21.5	2.6	3.53
114	1.02	74.2	23.5	2.2	3.16
115	0.77	76.4	19.2	2.6	3.98

Analog zum Extraktionsvorgang lässt sich auch nach den Modifizierungen eine signifikante Änderung des C/O-Verhältnisses erkennen (Tabelle 4.9). Durch die Anbindung neuer Strukturelemente ist generell eine Verdoppelung des Wertes zu verzeichnen. Dies erklärt sich über die Zusammensetzungen der Anbindungsreagenzien, in denen Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Verbindung pro Molekül zwischen 10 und 17 Atome ausmacht, während gleichzeitig nur zwei Sauerstoffatome eingeführt werden.

4.3.4.2. Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenelektronenspektroskopie

Da sich für die einzelnen silylsubstituierten Benzoesäuren keine wesentlichen Unterschiede ergaben, wird die Diskussion auf die Modifizierungen mit einem Derivat, dem 1-(4-(4'-Brom-butyl)-benzoyl)-benzotriazol (**115**), beschränkt.

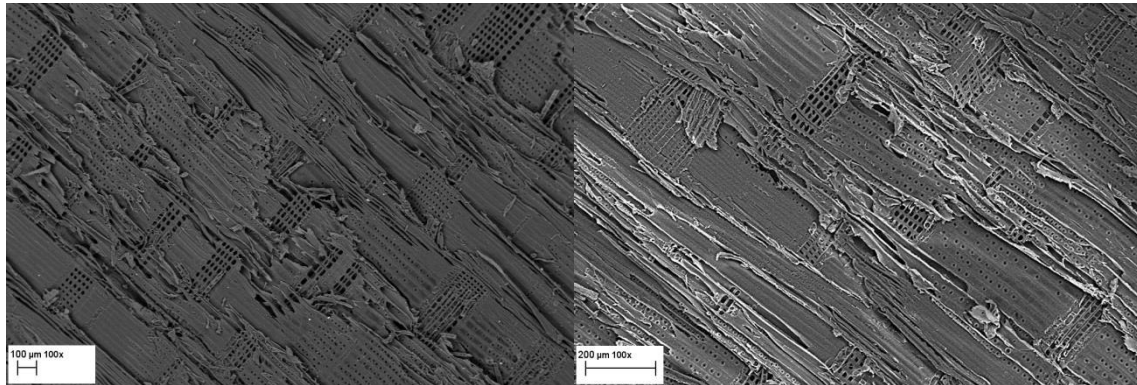


Abbildung 4.20: REM-Aufnahmen von extrahiertem (links) und mit **115** modifiziertem Holz (rechts).

Anhand der REM-Aufnahmen lassen sich sowohl bei 100-facher (Abbildung 4.20) als auch bei 10000-facher Vergrößerung (Abbildung 4.21) keine Veränderungen der Holzstruktur erkennen, die durch die Modifizierung hervorgerufen wurden.

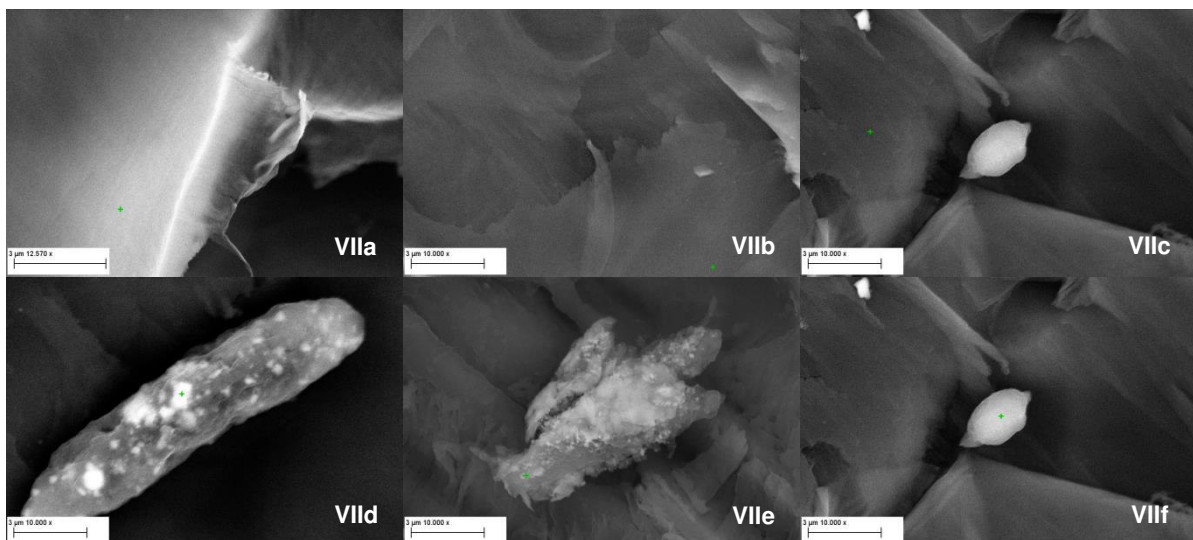


Abbildung 4.21: REM-Aufnahmen verschiedener Messpositionen des modifizierten Holzes.

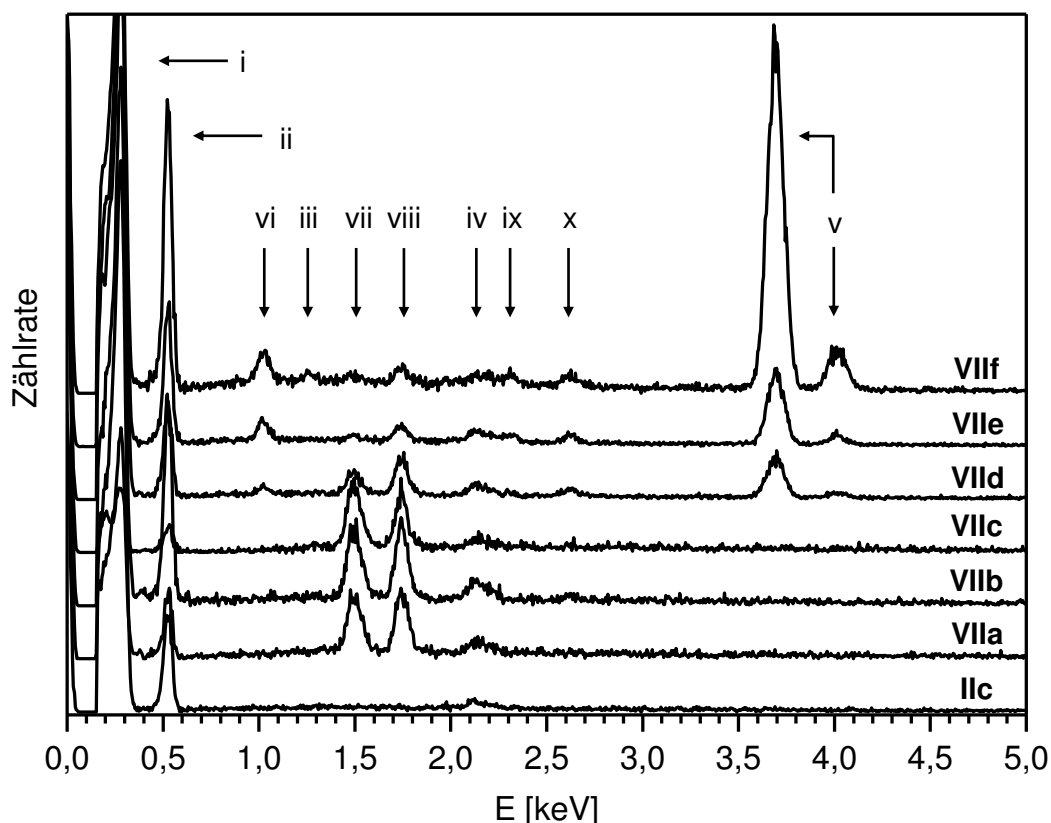


Abbildung 4.22: EDX-Spektren einer mit **115** modifizierten Probe (**VIIa-f**) im Vergleich zum extrahierten Holz (**IIa**).

Die EDX-Spektren wurden von sechs unterschiedlichen Positionen angefertigt (Abbildung 4.22). Drei Aufnahmen (**VIIa-c**) betrachten die reine Holzmatrix. Neben den bereits erwähnten Banden für Kohlenstoff (i), Sauerstoff (ii) und Gold (iv), treten hier auch die Signale für Brom (vii, L_{β} -Linie 1.526 keV) und Silizium (viii, K_{α} -Linie 1.739 keV) sehr deutlich hervor. Die Verhältnisse beider Elemente liegen jedoch nicht bei 1:1, wie es aus der Struktur des Reagenzes heraus zu erwarten wäre, sondern schwanken in allen Fällen zwischen 1.3:1 und 3:1 zugunsten des Siliziums (Tabelle 4.10). Dies deckt sich mit dem Ergebnis der XPS-Analyse und unterstützt die Vermutung, dass bei der Anbindung von **115** unter den gegebenen Reaktionsbedingungen das Brom aus einigen Molekülen substituiert wird.

Tabelle 4.10: Prozentuale Atommassen und C/O-Verhältnisse der silylmodifizierten Probe.

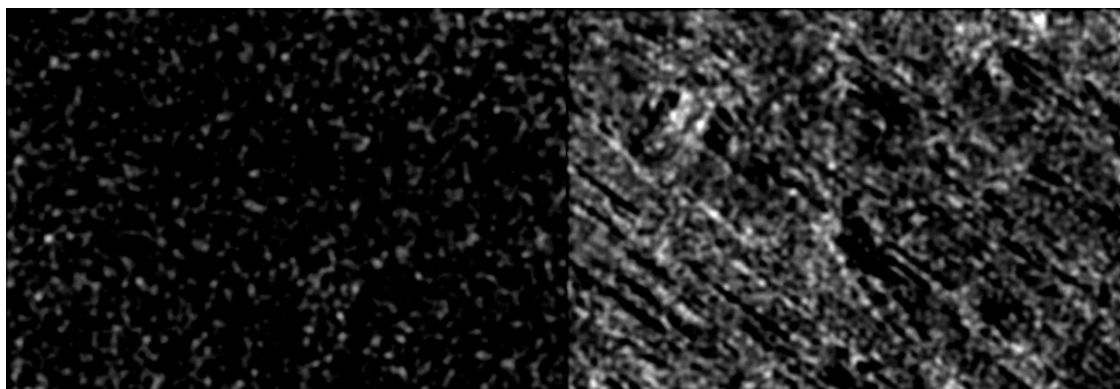
Probe	C [At.%]	O [At.%]	Na [At.%]	Mg [At.%]	Si [At.%]	Br [At.%]	S [At.%]	Cl [At.%]	Ca [At.%]	C/O
extrahiert	74.8	25.2	-	-	-	-	-	-	-	2.97
VIIa	57.7	37.2	0.2	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.1	4.7	1.55
VIIb	71.4	26.4	0.5	-	0.2	<0.1	0.1	0.1	1.2	2.70
VIIc	76.5	21.4	0.2	-	0.5	0.4	-	0.1	0.9	3.57

Tabelle 4.11 (Fortsetzung): Prozentuale Atommassen und C/O-Verhältnisse der silylmodifizierten Probe.

Probe	C [At.%]	O [At.%]	Na [At.%]	Mg [At.%]	Si [At.%]	Br [At.%]	S [At.%]	Cl [At.%]	Ca [At.%]	C/O
VII d	75.0	22.9	-	-	1.5	0.5	-	-	-	3.28
VII e	69.3	29.6	-	-	0.8	0.3	-	-	-	2.34
VII f	75.1	18.8	-	-	3.5	2.6	-	-	-	3.99

In drei weiteren Aufnahmen von oberflächennahen Kristallen (**VII d-e**) finden sich zusätzlich die Elemente Natrium (vi, K_{α} -Linie 1.041 keV), Calcium (v, K_{α} -Linie 3.690 keV, K_{β} -Linie 4.013 keV), Schwefel (ix, K_{α} -Linie 2.307 keV) und Chlor (x, K_{α} -Linie 2.621 keV). Anhand der prozentualen Verteilung kann auf Calciumcarbonat mit wenig -sulfat und -chlorid geschlossen werden, was sich über die Nährstoffaufnahme des Baumes, von dem die Probe stammt, erklären lässt. Der Gehalt an Silizium und Brom ist gegenüber den Messungen der reinen Holzmatrix vergleichsweise gering und entstammt vermutlich wieder den unter den Kristallen liegenden Schichten. Dies lässt den Schluss zu, dass die Anbindung ausschließlich über die Strukturpolymere verläuft und ein Konglomerieren von Teilen des Modifizierungsreagenzes untereinander oder mit den anorganischen Salzen nicht stattfindet.

Unterstützt wird diese Aussage von den Elementverteilungsbildern (Abbildung 4.23). Für Brom und Silizium zeigen sich weitgehend gleichmäßige Verteilungen, wobei auch hier der deutlich höhere Anteil an Silizium erkennbar ist.

**Abbildung 4.23:** REM-Elementaraufnahmen von Brom (links) und Silizium (rechts).

4.3.5. Biologische Aktivität ausgewählter Verbindungen

Wie von VERMA *et al.* zusammengefasst, gibt es drei wesentliche Mechanismen, auf die ein höherer Widerstand gegenüber Pilzbefall zurückzuführen ist.^[70]

- 1) Reduzierung des Holzfeuchtegehalts: Dies behindert die interne Kolonisierung des Materials, da die Zellzwischenräume zum einen durch weniger Wasserstoffbrücken verengt sind und zum anderen Wasser als Nährstoff nicht mehr in ausreichendem Maße vorliegt.
- 2) Blockierung der Zellwandzwischenräume: Da die Zersetzung enzymatisch verläuft, wird der Zugang der Enzyme zu den Zellwänden weiter erschwert oder ganz unmöglich gemacht.^[223, 224] Dabei wird angenommen, dass auch der dem enzymatischen Prozess vorausgehende initiale Abbau der Strukturpolymere durch niedermolekulare Verbindungen unterbunden wird.^[225]
- 3) Veränderung der Zellwandpolymere: Durch das chemische Maskieren der Hydroxylgruppen werden diese von den angreifenden Enzymen nicht mehr erkannt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Modifizierungen sollten ihre Wirksamkeit hauptsächlich aufgrund des dritten Mechanismus entfalten. Durch die Extraktionen ist davon auszugehen, dass die Zellzwischenräume größtenteils frei von beweglichen Moleküle sind. Ebenso sollte sich durch Transport und Lagern der Proben an der Luft während der Untersuchungen ein mittlerer Holzfeuchtegehalt eingestellt haben, der den Mindestanforderungen der Prüfpilze (ab 30% für *Coniophora puteana*, ab 40% für *Trametes versicolor*) noch entspricht.^[226, 227]

Für die Basidiomyceten-Tests wurden die folgenden drei Anbindungsreagenzien ausgewählt:

- a) 1-(4-Trimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (**111**), da für diese Verbindung bereits erste Erfahrungen mit dem Bläuepilz *Aureobasidium pullulans* an behandelten Holzproben vorliegen.^[228]
- b) 1-(4-Dimethylphenylsilylbenzoyl)-benzotriazol (**114**), um einen eventuellen Einfluss der Substituentengröße festzustellen. Die Wahl fiel dabei auf **114** statt **113**, da beim langketigen Alkylsubstituenten die Wahrscheinlichkeit hoch war, dass eine Kolonisierung bereits aufgrund der hohen Hydrophobisierung ausbleiben würde.
- c) 1-(4-*tert*-Butylbenzoyl)-benzotriazol (**118**), um einen eventuellen Einfluss des Siliziumatoms von **111** gegenüber den Schadorganismen feststellen zu können.

Um eine Resistenz allein basierend auf einer sehr hohen Hydrophobisierung zu vermeiden, wurde versucht, durch kontrollierte Verringerung der Reaktionszeiten niedrige WPG-Werte bis maximal 15% während der Anbindungen zu erreichen. Jedoch lieferten die Umsetzungen

aufgrund der Heterogenität des Materials häufig unter gleichen Bedingungen unterschiedliche Ergebnisse. Daher wurde aus allen durchgeführten Modifizierungen eine Menge von zehn Proben für jeden Pilz und jedes Reagenz ausgesucht, wobei darauf geachtet wurde, für die Messreihen jeder Verbindung möglichst vergleichbare WPG-Werte mit gleichmäßigen Werteabständen bereitzustellen (Tabellen 4.11 und 4.12).

Tabelle 4.12: Anbindungswerte modifizierter Proben und die zugehörigen Abbauraten für die Untersuchungen mit *Trametes versicolor*.

	111			114			118		
	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Abbau [%]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Abbau [%]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Abbau [%]
a	0.1	0.05	30.97	- 0.6	- 0.02	16.18	0.5	0.03	7.02
b	3.0	0.17	0.91	0.9	0.04	0.00	1.4	0.09	4.53
c	4.6	0.26	3.48	1.4	0.06	5.77	3.5	0.22	2.53
d	5.9	0.34	2.81	2.3	0.10	3.31	4.4	0.27	1.56
e	8.7	0.49	0.37	3.2	0.14	0.10	5.2	0.32	1.36
f	9.6	0.54	1.13	4.3	0.18	6.94	6.0	0.38	1.03
g	10.9	0.62	0.72	5.3	0.22	1.36	8.9	0.56	1.00
h	11.7	0.66	1.10	6.5	0.27	1.15	10.3	0.64	0.66
i	13.3	0.76	1.02	7.2	0.30	- 0.90	11.4	0.71	0.74
j	14.7	0.84	0.93	8.6	0.36	0.00	12.9	0.80	0.89

Die bei den Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse wurden als Funktion der zugehörigen QCO-Werte aufgetragen, um analog zu den Massenzunahmen in Kapitel 4.3.1 einen Vergleich der drei eingesetzten Verbindungen untereinander zu ermöglichen (Abbildungen 4.24 und 4.26).

Die Basidiomyceten-Tests mit *Trametes v.* vermitteln eine eindeutige fungizide Wirkung der Substanzen gegenüber dem Pilz. Beide Silylverbindungen (**111**, **114**) zeigen im niedrigen QCO-Bereich zwar noch hohe mit den Blindproben vergleichbare Gewichtsabnahmen von 16% bzw. 31%, weisen aber mit steigenden Anbindungswerten einen stark rückläufigen Materialabbau auf. Ein Einfluss des aromatischen Substituenten existiert, ist aber als gering zu betrachten. Insgesamt zeigt **114** eine leicht höhere Aktivität. Die Abweichung im QCO-Wert beträgt gegenüber **111** aber nur etwa 0.1 mmol/g. Interessant ist, dass die *tert*-Butylbenzoyl-modifizierten Hölzer (**118**) bereits ab 0.03 mmol/g Werte unterhalb der Literaturvorgabe von 15% Massenverlust erreichen. Dies legt eine höhere Wirksamkeit gegenüber den siliziumhaltigen Verbindungen nahe, was im vorliegenden Fall in der Abwesenheit des Heteroatoms begründet sein kann.

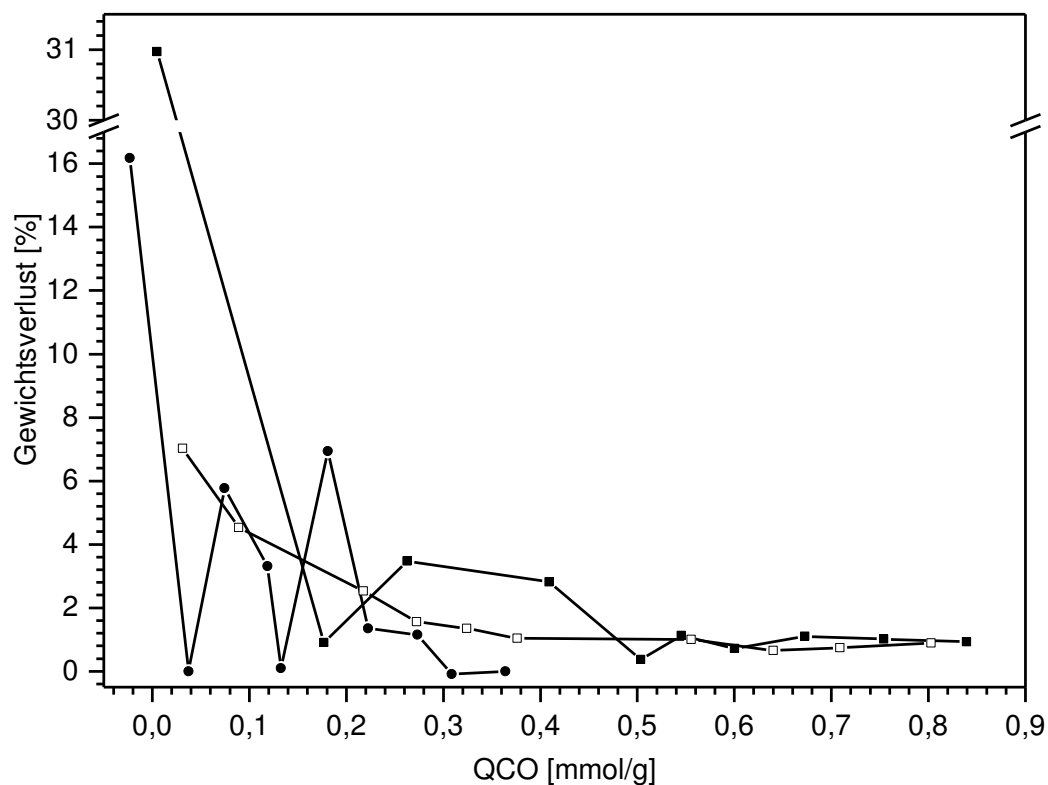


Abbildung 4.24: Durch *Trametes versicolor* verursachter Gewichtsverlust an den modifizierten Proben **111** ■—, **114** ●—, **118** □---.

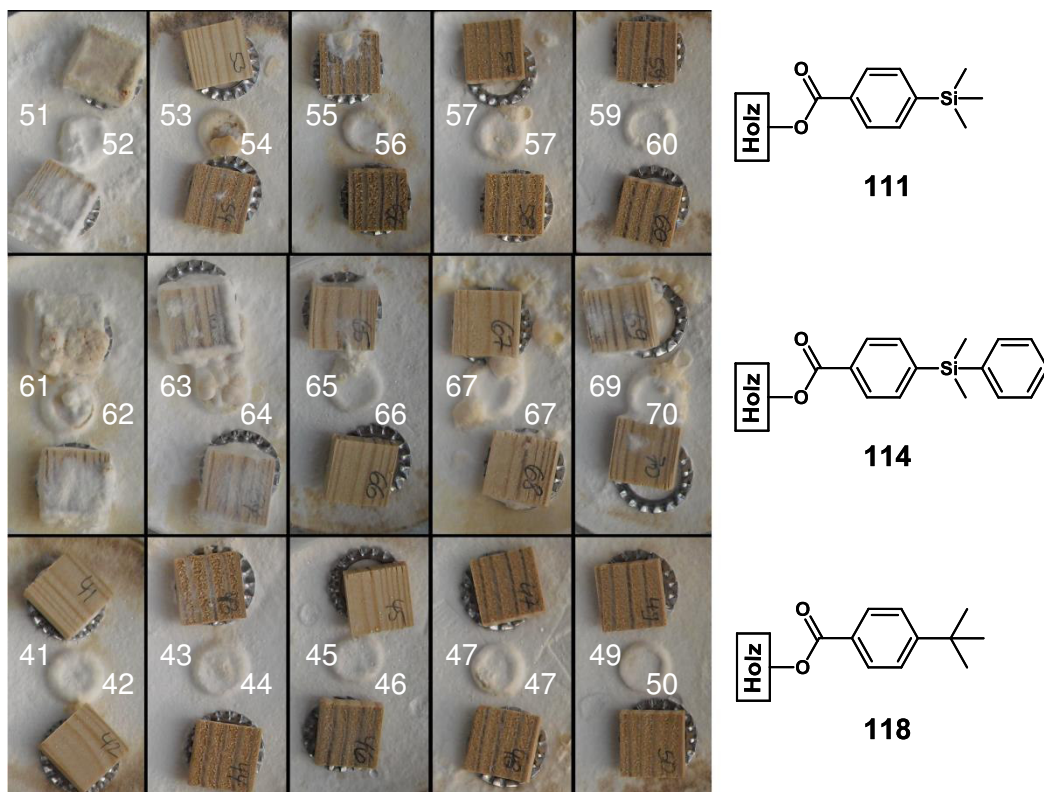


Abbildung 4.25: Besiedlung der modifizierten Proben durch den Pilz *Trametes versicolor*. Bilder vor der Reinigung der Prüfkörper aufgenommen.

Wie in Abbildung 4.24 ersichtlich ist, treten auch beträchtliche Schwankungen auf, die in den meisten Fällen mit dem Verhalten des Pilzes erklärbar sind. Als Beispiele hierfür seien die Versuche **111b** und **c** sowie **114b** und **f** in Tabelle 4.12 (Abbildung 4.25: 52, 53 und 62, 66) genannt. Obwohl die Prüfkörper 52 und 62 eine höhere Kolonisierung durch den Pilz zeigen, ist der resultierende Gewichtsverlust mit 1% und 0% geringer als bei 53 mit 4% bzw. 66 mit 7%, bei denen kein sichtbarer Befall durch Myzel erkennbar ist. Dies lässt darauf schließen, dass die Besiedlung der Oberfläche nicht zwangsläufig mit einem Materialabbau verbunden sein muss, während eine äußerlich saubere Probe durchaus über eingedrungene Hyphen einer Zersetzung unterliegen kann. Dabei muss berücksichtigt werden, dass durch den Reinigungsprozess (Kapitel 4.1.5) zusätzliche, wenn auch minimale, Verluste des Holzsubstrates auftreten können, was stellenweise einen höheren Abbau vortäuscht. Gleichzeitig besteht die Möglichkeit, dass sich trotz Reinigung Reste ins Material eingedrungener Pilzhypen oder eindiffundierte Nährstoffe aus dem Nährboden nicht entfernen lassen, was in einem niedrigeren Massenverlust resultiert. Dies wird als Erklärung für die erhaltenen negativen Abbauwerte bzw. Gewichtszunahmen gesehen.

Trotz der möglichen Fehlereinflüsse lassen sich die Verbindungen in der Schlussfolgerung als biologisch wirksam gegenüber *Trametes* v. betrachten. Der Abbau der Probenkörper konnte bereits bei niedrigen QCO-Werten von 0.25 mmol/g auf 96%, ab etwa 0.60 mmol/g sogar auf 99% und mehr gesenkt werden. Für sichere Aussagen über die Reproduzierbarkeit und eine Bestätigung oder Widerlegung der Theorie über den Einfluss des Siliziums sind aber eine Wiederholung der Untersuchungen und einen Transfer auf vergleichbare Modifizierungen, z. B. mit **114** und **116**, notwendig.

Für die Basidiomyceten-Tests mit dem Pilz *Coniophora p.* sind die Ergebnisse nicht klar interpretierbar. Es wurden entweder hohe Abbauwerte oder Massenzunahmen festgestellt (Tabelle 4.13, Abbildung 4.26). Dies beruht darauf, dass eine erste Testreihe aufgrund ausbleibender Kolonisierung der Kontrollprüfkörper nicht verwertbar war. Die bereits befallenen modifizierten Proben wurden gereinigt und einer zweiten Untersuchung unterzogen. Bei den Ergebnissen muss dies mit berücksichtigt werden. Ein Abbau des Materials im ersten Durchlauf ließe sich zwar durch Neueinwiegen der Proben ignorieren. Allerdings erleichtern, wie oben erwähnt, beim Reinigen nicht entfernte Hyphenreste aus der ersten internen Kolonisierung einen Neubefall. Eine darauf basierende Verfälschung der Resultate kann daher nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 4.13: Anbindungswerte modifizierter Proben und die zugehörigen Abbauraten für die Untersuchungen mit *Coniophora puteana*.

	111			114			118		
	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Abbau [%]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Abbau [%]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Abbau [%]
a	0.1	0.01	34,41	- 0.6	- 0.02	1,32	0.4	0.02	52,17
b	3.1	0.18	61,83	0.9	0.04	- 1,98	1.3	0.08	- 2,16
c	4.6	0.26	36,87	1.8	0.08	64,98	3.4	0.21	- 1,61
d	7.2	0.41	- 3,93	2.8	0.12	- 1,30	4.4	0.28	- 1,26
e	8.9	0.50	1,50	3.2	0.13	- 2,68	5.1	0.32	- 2,23
f	9.6	0.55	- 1,67	4.3	0.18	- 1,78	5.9	0.37	- 2,88
g	10.6	0.60	9,42	5.3	0.22	- 1,76	8.3	0.52	- 0,28
h	11.9	0.67	14,68	6.5	0.27	- 1,33	10.5	0.66	11,26
i	13.3	0.75	2,04	7.4	0.31	- 2,78	11.3	0.71	18,82
j	14.8	0.84	- 0,63	8.7	0.36	- 2,65	12.2	0.76	2,40

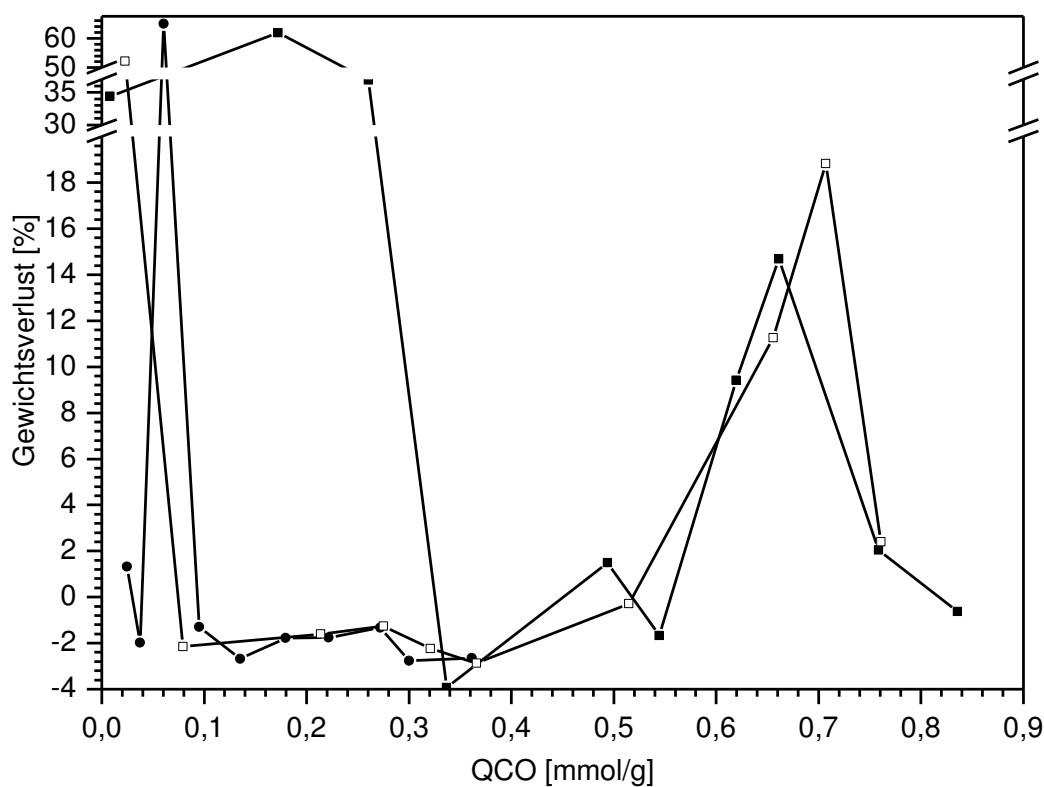


Abbildung 4.26: Durch *Coniophora puteana* verursachter Gewichtsverlust an den modifizierten Proben 111 ■—, 114 ●—, 118 □---.

4.4. Änderung des Reaktionsparameters Lösungsmittel

In Kapitel 4.3.1 konnte gezeigt werden, dass das Reaktionsprotokoll nach KAUFMANN und NAMYSLO im Labormaßstab zu sehr guten Ergebnissen in der Modifizierung von Holz führt.^[52] Es gibt jedoch einige Punkte, die, insbesondere mit Blick auf eine mögliche zukünftige industrielle Nutzung, optimiert werden können.

Die Verwendung benzotriazolyaktiverter Säuren ist im Vergleich zu anderen vorgestellten Methoden (Kapitel 1.4.2) zwar schonender gegenüber dem Material, birgt jedoch die Problematik, dass 1*H*-Benzotriazol nur langsam biologisch abgebaut und wegen der Akkumulation als giftig für Wasserorganismen eingestuft wird.^[229] Wie XPS-Messungen belegen (Kapitel 4.3.4.1) lässt sich die Substanz durch Extraktion nicht immer vollständig entfernen. Für eine denkbare Anwendung in industriellem Maßstab müsste daher ein entsprechender Eintrag aus dem modifizierten Holz heraus in die Umgebung, besonders in Seen und Flüsse, durch zusätzliche Maßnahmen vermieden werden. DRAFZ konnte dahin gehend mit Imidazol und Chlorameisensäureethylester zwei alternative Reagenzien zur Aktivierung aufzeigen.^[22]

Mit dem gewählten Lösungsmittel weist das Modifizierungsverfahren zudem zwei weitere Problempunkte auf. Einerseits ist *N,N*-Dimethylformamid als Gefahrstoff mit fruchtschädigender Wirkung klassifiziert. Andererseits würde der Einsatz in wasserfreiem Zustand, so das Verfahren als Nassmodifizierung beibehalten wird, ein Unternehmen vor finanzielle Herausforderungen stellen. Wasser ist aus ökologischer Sicht die geeignetste Wahl, aufgrund der schlechten Löslichkeit vieler Modifizierungsreagenzien aber nur eingeschränkt einsetzbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher der Frage nach der Verzichtbarkeit auf wasserfreie Bedingungen nachgegangen, zusätzlich wurden weitere organische Lösungsmittel als mögliche alternative Reaktionsmedien untersucht.

4.4.1. Wassergehalt des Lösungsmittels

Als Lösungsmittel für alle Modifizierungen in Kapitel 4.3 wurde wasserfreies *N,N*-Dimethylformamid von Sigma-Aldrich verwendet. Kurz nach dem Öffnen der Flasche erfolgte die Bestimmung des Wassergehaltes mittels Karl-Fischer-Titration. Das Resultat lag bei ca. 62 ppm (~ 0.006%), was recht gut den Herstellerangaben (< 0.005%) entsprach. Etwa ein Jahr nach regelmäßigem Gebrauch und Lagerung des Lösungsmittels unter Stickstoff wurde die Messung wiederholt. Der Wert hatte sich zu diesem Zeitpunkt verdreifacht (~ 0.019%),

was insgesamt aber keinen nennenswerten Einfluss auf die Modifizierungsreaktionen hatte. Im Durchschnitt wurden vergleichbare WPG-Werte erhalten (Tabelle 4.14).

Über eine Hamilton Mikroliter-Spritze wurde dann gezielt der Wasseranteil des Lösungsmittels um jeweils 0.05%, 0.10%, 0.50% und 1.00% erhöht. In der Folge sanken die Anbindungswerte kontinuierlich mit steigender Wassermenge. Dabei ließen sich Sprünge von jeweils etwa 3-4% zwischen 0.02% und 0.05% sowie 0.1% und 0.5% beobachten. Im Zuge der Untersuchungen stellte sich zudem heraus, dass es unerheblich war, ob der Wassereintrag vor oder nach der Zugabe der substituierten Benzoessäureamide erfolgte.

Ebenfalls wurde die Reaktion in DMF von technischer Qualität durchgeführt, wobei die Resultate etwa 3 – 4% unter denen des wasserfreien Lösungsmittels lagen. Durch Titration ergab sich ein Wassergehalt von etwa 771 ppm.

Tabelle 4.14: Mittlere WPG-Werte der Anbindung von **111** nach 18 h und 70 °C bei wechselndem Wassergehalt.

Zustand	Wassergehalt		WPG	
	[ppm]	[%]	70 °C [%]	120 °C [%]
nach Öffnen der Flasche	61.5 ± 14.0 ^a	0.006	11.8 ± 1.6	19.2 ± 1.5
nach einjähriger Nutzung	185.9 ± 11.7 ^a	0.019	11.7 ± 2.9	18.8 ± 1.3
+ 1 µL	500 ^b	0.050	8.0 ± 1.1	-
+ 2 µL	1000 ^b	0.100	7.8 ± 1.1	-
+ 10 µL	5000 ^b	0.500	5.3 ± 1.9	-
+ 20 µL	10000 ^b	1.000	5.5 ± 0.9	-
technische Qualität	771.2 ± 60.1 ^a	0.077	7.5 ± 0.7	14.1 ± 1.1

^a Durch Karl-Fischer-Titration gemessener Wert, ^b berechneter Wert.

Insgesamt bestätigen die Ergebnisse die Erwartung, dass durch zunehmende Feuchtigkeit während der Modifizierungen, bedingt durch die Wasserempfindlichkeit der aktivierten Säuren, weniger Reagenz angebunden wird. Es überrascht allerdings, dass in DMF von technischer Reinheit immer noch gute Ergebnisse erzielt werden, die nur etwa 4% unter den WPG-Werten aus Reaktionen im wasserfreien Lösungsmittel liegen. Anbindungswerte von 20% und mehr sind allerdings nicht immer wünschenswert. Zum einen werden hohe Gewichtszunahmen ab einem gewissen Punkt nur noch durch das Aufbrechen der Zellwände und die Schaffung neuer reaktiver Oberflächen erreicht.^[230] Zum anderen ist, wie in Kapitel 4.1.5 erwähnt, die Hydrophobisierung des Materials oft bereits ab WPG-Werten von 15% so hoch, dass die biologische Wirkung ans Holz angebundener Moleküle kaum noch

zum Tragen kommt.^[195] Unter Berücksichtigung dieser Aspekte ist festzuhalten, dass nicht in jedem Fall wasserfreies DMF erforderlich sein muss. In welcher Qualität das Lösungsmittel zum Einsatz kommt, ist dann vorrangig vom Modifizierungsreagenz abhängig.

4.4.2. Alternativen zu wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid

Während sich neben Pyridin und Wasser in der Literatur vor allem auch DMF als Reaktionsmedium für Holzmodifizierungen etabliert hat, wurde zudem mehrfach gezeigt, dass ebenfalls einige andere Lösungsmittel einen Einfluss auf das Quellverhalten von Holz haben. Die älteste Veröffentlichung diesbezüglich stammt aus dem Jahr 1935. STAMM berichtet darin erstmals von Quellversuchen mit organischen Verbindungen, in erster Linie Aromaten und Säuren.^[231] NAYER und HOSSFELD verbanden den Grad der Quellung mit der Häufigkeit der Wasserstoffbrücken zwischen den Strukturpolymeren und dem Lösungsmittel, wobei sie die von der Molekülgröße abhängige sterische Hinderung mit einbezogen.^[232] BODIG erfasste den Einfluss von Verbindungen mit einer Molaren Masse von unter $160 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und bekannten Löslichkeitsparametern auf die radiale und tangentialen Dimensionsänderungen.^[233] Dabei konnte die größte Veränderung mit Pyridin festgestellt werden, während in den anderen Fällen ein Quellen des Holzes vorwiegend in wasserhaltigen Gemischen auftrat. 1994 veröffentlichten MANTANIS *et al.* eine Arbeit, in der sie vier Holzsorten, zwei Hart- und zwei Weichhölzer, in 40 verschiedenen organischen Flüssigkeiten, davon 38 wasserfrei, über 100 Tage bei Raumtemperatur quellen ließen und dann die tangentielle Veränderung der Proben festhielten.^[209] In dieser umfangreichen Übersicht zeigte sich, dass vor allem Formamid, DMF, Diethylamin, Butylamin, Pyridin, 2-Methylpyridin, Ethylenglycol, Ameisen- und Essigsäure sowie Dimethylsulfoxid dem Wasser vergleichbare und sogar bessere Ergebnisse erreichten. LOSKUTOV und ANISKINA untersuchten die radiale und volumetrische Veränderung durch verschiedene Lösungsmittel, wobei sie die Ergebnisse unter anderem auch in Relation zu den Molmassen, molaren Volumina und der Dielektrizitätskonstante setzten.^[210] Die besten Resultate wurden dabei mit DMF, DMSO und Methylglycol erhalten.

Tabelle 4.15: Tangentiale Quellung von Holz in ausgewählten Lösungsmitteln im Vergleich zu Wasser bei 23 °C nach MANTANIS.^[209]

Gruppe	Lösungsmittel	Tangentiale Quellung [%]
	Wasser	100
Amide	Formamid	109-159
	DMF	125-148
Amine	Diethylamin	104-124
	Butylamin	173-211
Azine	Pyridin	126-150
	2-Methylpyridin	112-132
Ether	Ethylenglycol	98-116
Säuren	Ameisensäure	177-214
	Essigsäure	86-103
Sulfoxide	DMSO	137-167

Die durch die Literatur gegebene Auswahl wurde weiter eingegrenzt, indem alle giftigen (Formamid, Diethylamin, Methylglycol) und sehr geruchsintensiven (Pyridin, 2-Methylpyridin) Substanzen sowie die Säuren ausgeschlossen wurden. Dafür wurde eine Reihe anderer Moleküle, Dimethyl- und Propylencarbonat, Nitromethan sowie 2-Butanon, mit einbezogen. Dabei wurden neben Ungiftigkeit und Umweltverträglichkeit zwei Kriterien für die Auswahl zugrunde gelegt. Zum einen war eine geringe Größe mit einem Molekulargewicht von 100 g/mol und weniger ausschlaggebend, um den Einfluss der sterischen Hinderung beim Eindringen in das Holz so gering wie möglich zu halten. Zum anderen sollten die Verbindungen über funktionelle Gruppen verfügen, die als Protonenakzeptoren oder -donatoren in der Lage sind, Wasserstoffbrücken auszubilden und so den Quellvorgang zu unterstützen. Für eine erste Voraussage diente dahingehend das heute noch aktuelle Burrell-Modell, nach dem Lösungsmittel, nach ihrer Eigenschaft Wasserstoffbrücken einzugehen, in drei Gruppen eingeteilt werden.^[234] Diesem System zufolge besitzen Wasser und DMF eine starke Tendenz, was sich in den bereits erhaltenen hervorragenden Anbindungsergebnissen widerspiegelt. Demgegenüber werden die Fähigkeiten zur H-Brückenbildung von 2-Butanon, Dimethylcarbonat, Ethylenglycol und Propylencarbonat eher als mittelmäßig beurteilt, während die von Nitromethan nur schwach ausgeprägt ist. Basierend auf dieser Einschätzung wäre demnach zu erwarten, dass keines der Lösungsmittel an die Erfolge von Wasser und DMF anknüpft, wobei in Nitromethan die schlechtesten Ergebnisse erhalten werden müssten. Die ausgewählten Lösungsmittel wurden in dem in Kapitel 4.3 verwendeten

Verfahren in Anbindungen über 18 h Reaktionszeit eingesetzt, wobei 1-(4-Trimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (**111**) als Modifizierungsreagenz zur Anwendung kam. Wo es die Siedepunkte erlaubten, erfolgten die Umsetzungen bei sowohl 70 °C als auch 120 °C. Pro Lösungsmittel wurden die Reaktionen je sechs Mal wiederholt, um ein Spektrum an möglichen WPG-Werten zu erhalten. Die Resultate sind in Abbildung 4.27 dargestellt und die aus den Einzelmessungen resultierenden Mittelwerte mit Standardabweichung in Tabelle 4.16 wiedergegeben.

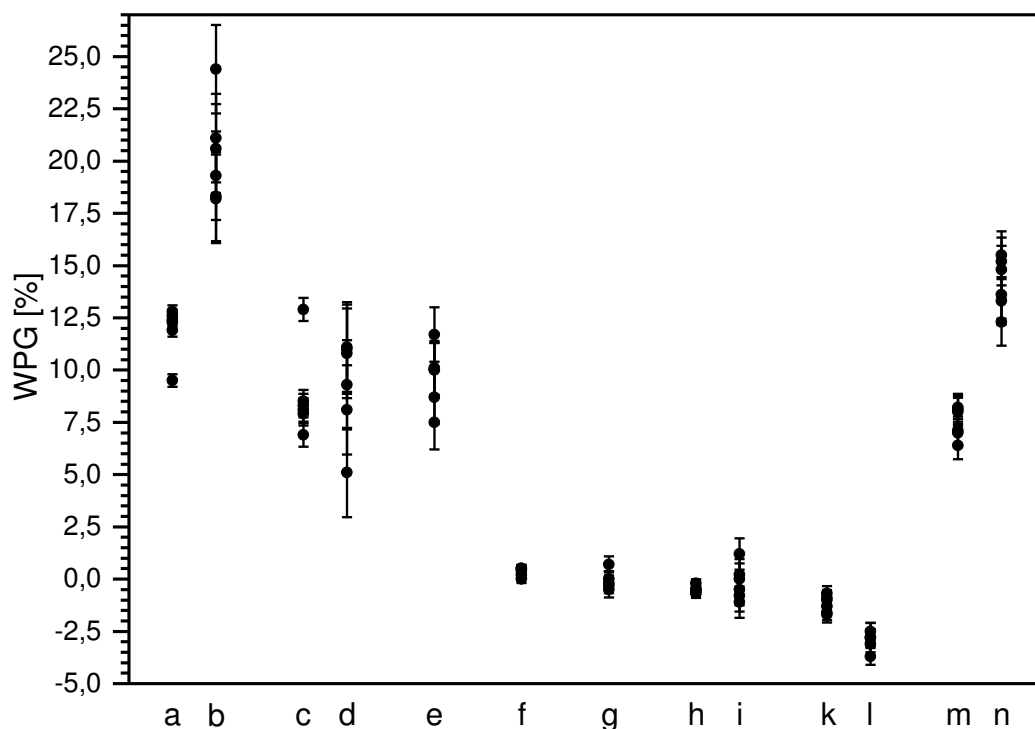


Abbildung 4.27: Modifizierungen mit **111** über 18 h, Vergleich der WPG-Werte für tr. DMF (a: 70 °C, b: 120 °C), tr. DMSO (c: 70 °C, d: 120 °C), tr. Me₂CO₃ (e: 70 °C), tr. MeNO₂ (f: 70 °C), tr. 2-Butanon (g: 70 °C), tr. Propylencarbonat (h: 70 °C, i: 120 °C) tr. Et(OH)₂ (k: 70 °C, l: 120 °C), und techn. DMF (m: 70 °C, n: 120 °C).

Tabelle 4.16: Molmassen, Hansen-Parameter und erzielte durchschnittliche WPG-Werte für unterschiedliche getestete Lösungsmittel. So nicht anders angegeben wurden die Hansen-Parameter dem CRC Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters entnommen.^[235]

Lösungsmittel	Molmasse	δ_d	δ_p	δ_h	WPG (70 °C)	WPG (120 °C)
	[g·mol ⁻¹]	[MPa ^{1/2}]	[MPa ^{1/2}]	[MPa ^{1/2}]	[%]	[%]
Wasser	18.02	15.6	16.0	42.3	-	-
tr. DMF	73.09	17.4	13.7	11.3	12.4 ± 0.3	20.3 ± 2.1
techn. DMF					7.5 ± 0.7	14.1 ± 1.1

Tabelle 4.15 (Fortsetzung): Molmassen, Hansen-Parameter und erzielte durchschnittliche WPG-Werte für unterschiedliche getestete Lösungsmittel. So nicht anders angegeben wurden die Hansen-Parameter dem CRC Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters entnommen.^[235]

Lösungsmittel	Molmasse	δ_d	δ_p	δ_h	WPG (70 °C)	WPG (120 °C)
	[g·mol ⁻¹]	[MPa ^{1/2}]	[MPa ^{1/2}]	[MPa ^{1/2}]	[%]	[%]
tr. DMSO	78.13	18.4	16.4	10.2	7.9 ± 0.6	9.2 ± 2.1
tr. Me ₂ CO ₃	90.01	15.5 ^[236]	3.9 ^[236]	9.7 ^[236]	9.7 ± 1.3	-
tr. MeNO ₂	61.04	15.8	18.8	5.1	0.3 ± 0.2	-
tr. 2-Butanon	72.11	16.0	9.0	5.1	- 0.1 ± 0.4	-
tr. PropCO ₃	102.09	20.1	10.8	4.1	- 0.5 ± 0.2	- 0.2 ± 0.8
tr. Et(OH) ₂	62.03	17.0	11.0	26.0	- 1.2 ± 0.4	- 2.9 ± 0.4

Wie die Ergebnisse in Abbildung 4.27 sehr gut darlegen, reicht unter gleichen Bedingungen keine der gewählten Flüssigkeiten an den Standard heran, den wasserfreies DMF für Holzmodifizierungen setzt (**a**, **b**). Für Anwendungszwecke, in denen niedrigere Werte erforderlich sind, zeigen sich unter den getesteten Verbindungen aber durchaus mögliche Ersatzmedien. So werden in wasserfreiem Dimethylsulfoxid und Dimethylcarbonat, ähnlich dem technischen DMF, immer noch gute Anbindungswerte von 8% (**c**), 9% (**d**) bzw. 10% (**e**) erreicht, wobei schonend bei einer Temperatur von 70 °C gearbeitet werden kann.

Demgegenüber erweisen sich die anderen Lösungsmittel mit niedrigen (Nitromethan, **f**) und negativen Resultaten (2-Butanon, **g**; Propylencarbonat, **h**, **i**; Ethylenglycol, **k**, **l**) als untauglich. Dabei stellt sich Nitromethan nicht als so schlecht dar, wie es nach dem Burrell-Modell zu erwarten wäre, während die Gruppe mit mittlerer Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken eine weitere Unterteilung erfährt. Dimethylsulfoxid und Dimethylcarbonat heben sich deutlich von den anderen Lösungsmitteln dieser Gruppe ab. Eine Erklärung dafür liefern die Hansen-Löslichkeitsparameter (Tabelle 4.16), die für einzelne Flüssigkeiten und Gemische die dispersiven London-Wechselwirkungen (δ_d), dipolare Wechselwirkungen (δ_p) und die Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbildung (δ_h) einbeziehen. Insbesondere ein Vergleich von δ_h zeigt innerhalb der Gruppen mit guten und schlechten WPG-Werten nur geringe Abweichungen von 1.0 MPa^{1/2} (**f-i**) bis 1.6 MPa^{1/2} (**a-e**), die sich untereinander aber um ca. 5-6 MPa^{1/2} unterscheiden. Als Ausnahme sticht dabei Ethylenglycol hervor. In einer Gegenüberstellung mit den anderen Verbindungen wurden hier die schlechtesten Anbindungswerte erhalten. Unter Berücksichtigung, dass Wasser kein organisches Lösungsmittel ist, bedeutet das, dass ein hoher δ_h -Parameter allein nicht unbedingt für ein vorteilhaftes Quellverhalten für Modifizierungsreaktionen steht. Vielmehr legen die experimentellen Daten die Theorie nahe, dass für organische Lösungsmittel ein Bereich von ca. 6 bis 12 MPa^{1/2} für

δ_h existiert, in denen die Eigenschaft zur Bildung von Wasserstoffbrücken in ausreichendem Maße ausgeprägt ist.

4.5. Zweitmodifizierungen

4.5.1. Diels-Alder-Reaktion

Die Reaktionsbedingungen der Testumsetzung (Kapitel 3.4.1.1) wurden ohne weitgehende Veränderung für die Sekundäranbindungen übernommen. Pro Reaktion kam ein Volumen von zwei Millilitern des Diens **123** zum Einsatz, was gerade genug Flüssigkeit war, um eine Holzprobe ganz zu bedecken, und gleichzeitig ein effektives Rühren (3 mm Rührfisch) noch ermöglicht wurde. Die zeitlichen Rahmen wurden denen der Erstmodifizierungen angepasst. Da es von größerem Interesse war, die oberen und unteren Grenzen der Massenzunahme festzulegen, wurde hier auf Umsetzungen über die Dauer von drei Tagen verzichtet.

Die Modifizierung wurde auch in höherer Verdünnung mit wasserfreiem Dimethylformamid als Lösungsmittel, im Verhältnis Dien : DMF = 1 : 1, versucht. Dabei zeigte sich aber, dass die Verwendung von reinem **123** im Überschuss die besseren Ergebnisse erzielte.

Die ermittelten WPG- und dazugehörigen QCR-Werte können der Tabelle 4.17 entnommen werden.

Tabelle 4.17: Anbindungswerte der [4+2]-Cycloadditionen mit Hexachlorcyclopentadien (**123**).

T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCR [%]
70	18	3 – 8	12 – 30
	168	- 2 – 3	0 – 13
120	18	-19 – 9	0 – 36
	168	13 – 18	35 – 52

Nach den Reaktionen konnten Massenzunahmen von 3% bis 18% erhalten werden. Es war jedoch auch immer wieder ein Gewichtsverlust, z. T. bis 19%, festzustellen, dem kein konkretes Schema zugrunde gelegt werden konnte. Der Materialabbau erfolgte sowohl bei

beiden Temperaturen als auch beiden Reaktionszeiten. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass die Holzproben generell eine dunklere Färbung annahmen und beträchtlich an Stabilität verloren. Die Hauptursache kann hierfür wohl in einer die Reaktion begleitenden Bildung von Chlorwasserstoff gesehen werden, durch den eine Spaltung der Polymerketten initiiert wurde. Gleichzeitig besteht die Möglichkeit, dass die Vergrößerung der angebundenen Substanzen eine wesentliche sterische Beeinträchtigung mit sich bringt. Ähnliches berichten XIE *et al.*, die einen negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften beschreiben. Dieser wird hervorgerufen durch die Einlagerung chemischer Verbindungen, welche die Bewegungsfreiheit der Polysaccharide einschränken und somit der Zellwandmatrix eine viel starrere Struktur vorgeben.^[237]

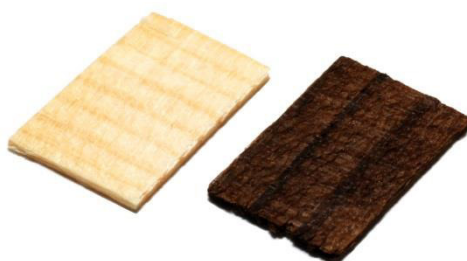


Abbildung 4.28: Bildaufnahme Holzproben vor (links) und nach der Diels-Alder-Reaktion (rechts).

Die QCR-Werte zeigen, dass bei den gelungenen Zweitanbindungen generell zwischen 10% und 30% der eingeführten Allylfunktionen mit Hexachlorcyclopentadien (**123**) umgesetzt wurden. Durch Erhöhung von Temperatur und Reaktionszeit ließ sich die Zahl der durch das Reagenz erreichten Doppelbindungen auf ca. 50% erhöhen. Dies lässt vermuten, dass die Reaktion stark von der sterischen Hinderung, die das Dien innerhalb der interzellulären Zwischenräume erfährt, abhängig ist.

Ebenso wie bei der Erstmodifizierung erfolgt für die Sekundäranbindung der primäre Nachweis der erfolgreichen Modifizierung über die ATR-IR-Spektroskopie. Abbildung 4.29 gibt eine Gegenüberstellung der Spektren vor (**IV**) und nach (**XII**) der Cycloadditionsreaktion wider. Es fällt auf, dass die Valenz- und Deformationsschwingung der allylischen C=C-Gruppe bei 1630 cm^{-1} (**a**) und 895 cm^{-1} (**b**) stark abgenommen haben bzw. kaum noch im Spektrum erkennbar sind. Dafür erscheint bei 794 cm^{-1} ein Signal (**c**), das durch die asymmetrischen und symmetrischen C-Cl-Streckschwingungen, basierend auf der

Anwesenheit von mehr als einem Chloratom, sehr deutlich hervortritt und eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen erfährt.^[180]

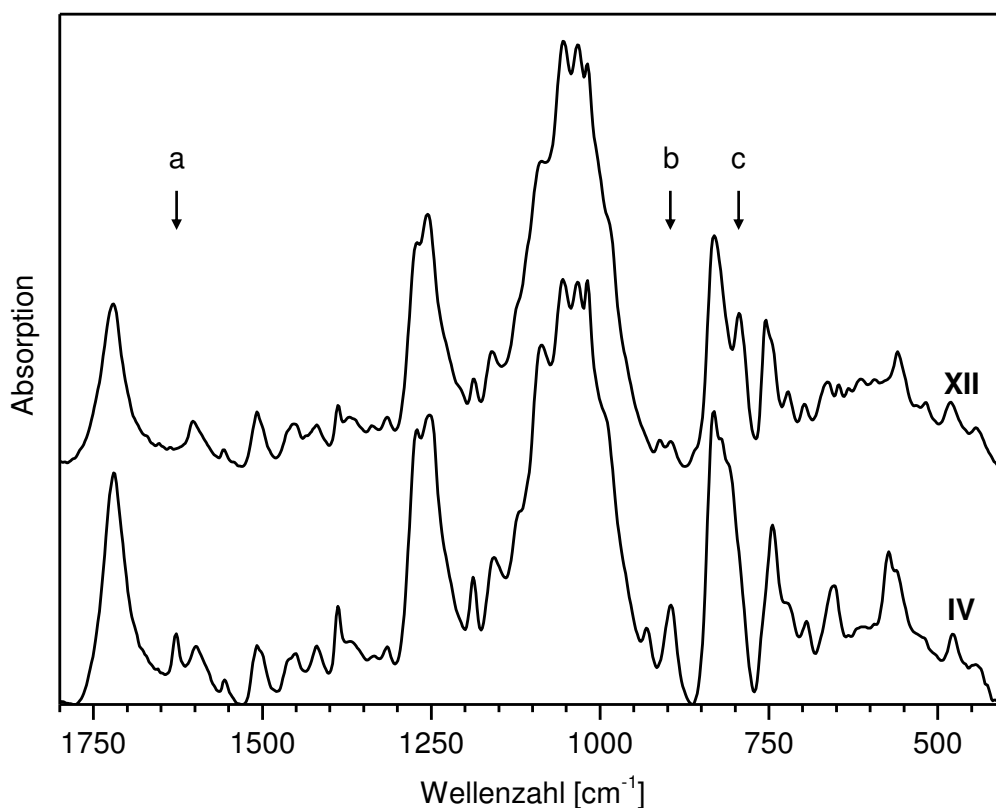


Abbildung 4.29: ATR-IR-Spektrum nach der Diels-Alder-Reaktion (**XII**) im Vergleich zur mit **112** (**IV**) modifizierten Holzprobe.

Auch die röntgenspektroskopischen Untersuchungen bestätigen die Anwesenheit von Chlor (Tabelle 4.18). Beide Methoden spiegeln jedoch nicht das erwartete 6 : 1-Verhältnis der Chlor- und Siliziumatome wieder. Stattdessen werden Verhältnisse von 1.1 : 1 (XPS) und 3 : 1 (EDX) gefunden.

Tabelle 4.18: Prozentuale Atommassen und C/O-Verhältnisse nach der Diels-Alder-Reaktion mit **123**.

Methode	C [At.%]	O [At.%]	Si [At.%]	Cl [At.%]	C/O
XPS	61.0	23.3	7.5	8.2	2.62
REM-EDX	67.2	23.2	2.3	7.0	2.90

Zum einen liegt dieser Unterschied in den jeweiligen Eindringtiefen und der damit tatsächlich erreichbaren Bandbreite an Atomen im Verlauf der Messungen sowie dem starken Einfluss beider Messmethoden auf das Holz und seine atomare Zusammensetzung begründet. Im

Fall der XPS-Methode wurden bspw. 1486 eV über Messzeiten von ca. 45 Minuten pro Einzelspektrum flächig eingestrahlt. Während in der Regel signifikante Zersetzungserscheinungen erst nach einem Zeitraum von 10 – 12 h auftreten, können für die in Tabelle 4.18 aufgeführte Messung am Holz zeitliche Änderungen der Elementanteile als Folge eines dynamischen Abbauprozesses bereits innerhalb der kurzen Messperiode von etwas mehr als zwei Stunden detektiert werden. So lässt sich eine Abnahme des Chlorgehaltes um ca. 50% von 12 At.% auf 6 At.% erkennen (Abbildung 4.30). Der Abbau der Materie ist auch über ATR-IR-Messungen deutlich sichtbar (Abbildung 4.31), da insgesamt eine generelle Abnahme der Signalintensitäten zu verzeichnen ist, wobei ganze Banden, z. B. zwischen 700 und 500 cm^{-1} , verschwinden.

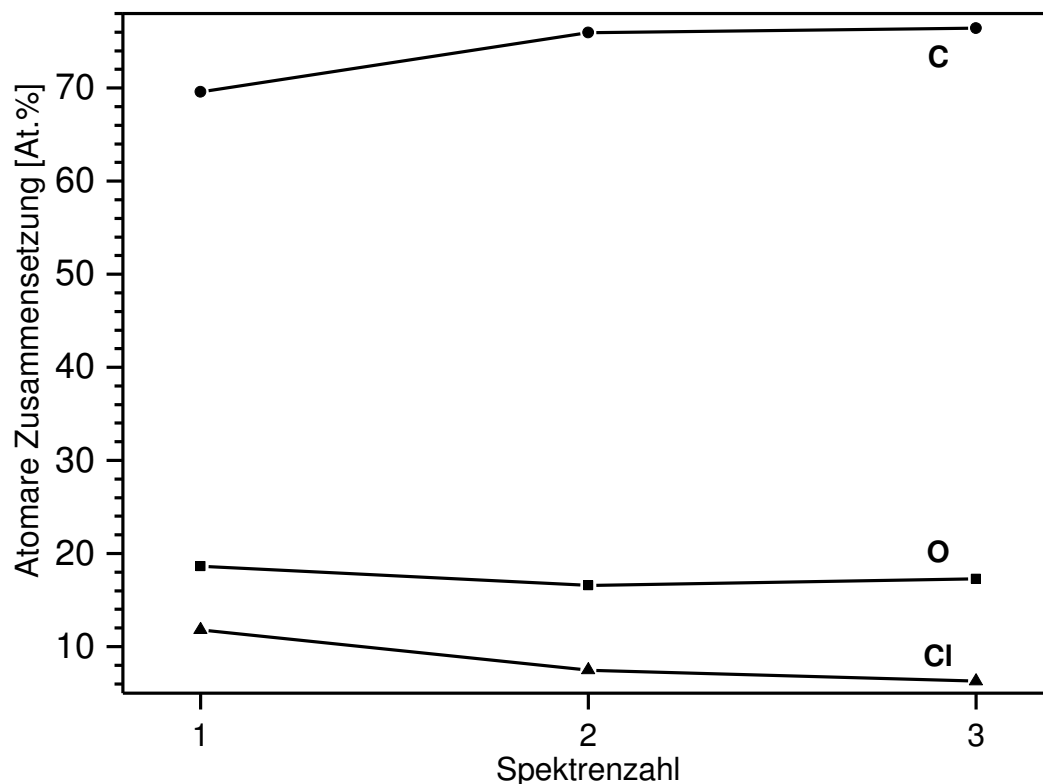


Abbildung 4.30: Veränderung der elementaren Anteile während der XPS-Messungen.

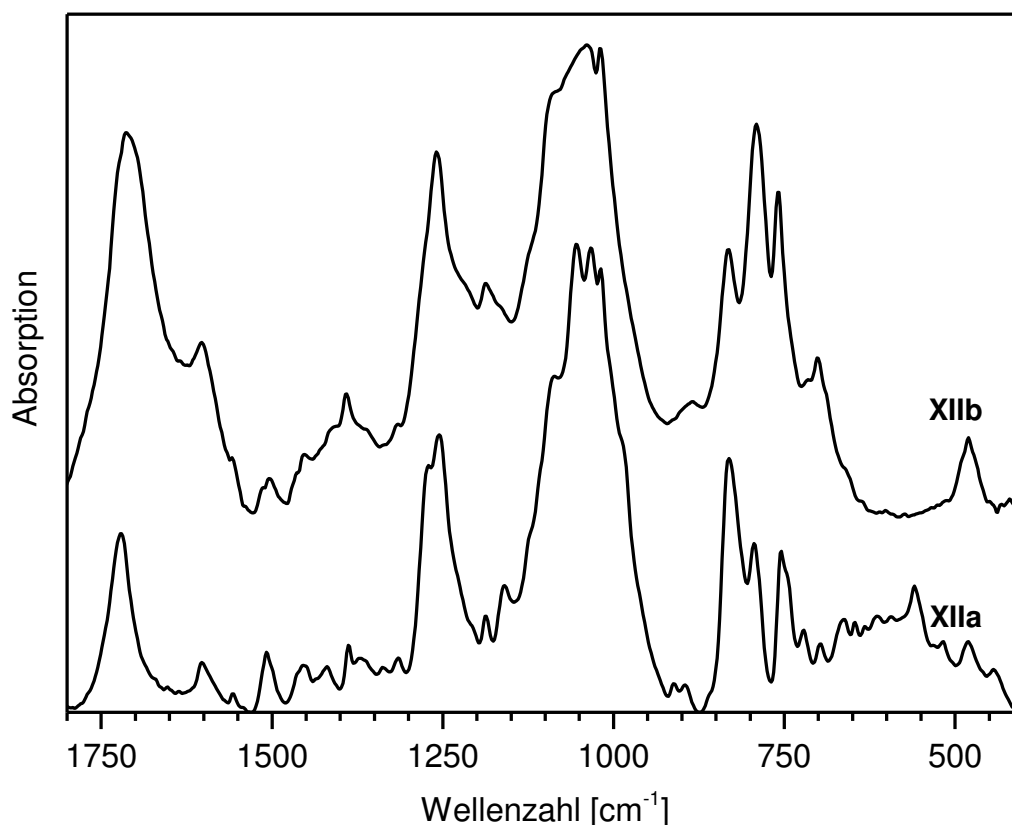


Abbildung 4.31: ATR-IR-Spektren der Diels-Alder-Reaktion vor (**XIIa**) und nach der XPS-Messung (**XIIb**).

Ähnlich verhält es sich mit den REM-EDX-Messungen. Zwar wird nur über sehr kurze Zeiträume von ein bis eineinhalb Minuten gemessen, dafür aber punktuell mit einer Energie von 20 keV gearbeitet, wodurch das Material wesentlich schneller zerstört wird. Dass mit dieser Methode trotzdem Elementverhältnisse gefunden werden, die eher den Erwartungen entsprechen, wird auf die höhere Eindringtiefe von mehreren Mikrometern zurückgeführt.

Zum anderen sollte nicht vernachlässigt werden, dass es während der Modifizierung zur Abgabe von Chlor oder chlorhaltigen Verbindungen aus dem Dien **123** oder dem Modifizierungsprodukt kommen kann. Neben der bereits erwähnten Bildung von Chlorwasserstoff, ist unter den gegebenen Umständen z. B. auch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion im Bereich der Oberfläche denkbar.

Die nach der Sekundärmodifizierung bestimmten Kontaktwinkel weisen keine großen Unterschiede zu denen nach der erstmaligen Anbindung der *p*-Allyldimethylsilylbenzoesäure (**112**) auf. Es wurden Werte zwischen 118.7 ° (± 7.1 °) und 146.2 ° (± 6.2 °) bestimmt, die weitgehend im Bereich der für **112** erhaltenen Winkel von 126.3 ° (± 6.3 °) bis 155.5 ° (± 17.8 °) (vgl. Tabelle 4.7) liegen. Es werden weder eine gesteigerte Hydrophobisierung

noch eine höhere Hydrophilie in Zusammenhang mit dem Effekt der Halogenbrücken festgestellt.

4.5.2. 1,3-Dipolare Cycloaddition

Die Übertragung der Reaktionsbedingungen der Testreaktion (Kapitel 3.4.2.1) war auf das Modifizierungsprotokoll nicht in vollem Umfang möglich. Während Temperatur und, durch die Wasserunempfindlichkeit der Reaktion bedingt, Lösungsmittel von technischer Qualität uneingeschränkt anwendbar waren, musste das stöchiometrische Verhältnis der eingesetzten Verbindungen angepasst werden. Grundlage für die Berechnung war dabei die nach der Erstmodifizierung erzielte Gewichtszunahme, die entsprechend Gleichung 2 (Kapitel 4.1.1) die tatsächlich vorhandene Menge der umzusetzenden *p*-Cyanobenzoessäure (**121**) wiedergab.

Die zu den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen erhaltenen WPG- und QCR-Werte sind in Tabelle 4.19 zusammengefasst.

Tabelle 4.19: Anbindungswerte der 1,3-dipolaren Cycloaddition mit Natriumazid (**132**) in Gegenwart von Triethylammoniumchlorid (**133**).

LM	T [°C]	t [h]	Stoffmengenverhältnis				WPG [%]	QCR [%]
			121 [mmol]	:	132 mmol	:		
Tol	110	24	1	:	6	:	6	4 – 6
			1	:	6	:	6	0 – 1
	120	18	1	:	17	:	17	5 – 10
			1	:	34	:	34	9 – 10
		168	1	:	34	:	34	9 – 12
			1	:	34	:	34	118 – 150
DMF	120	18	1	:	6	:	6	6 – 7
			1	:	17	:	17	8 – 10

Es zeigte sich, dass ein Stoffmengenverhältnis von 1:2:2, wie in der Synthese des 4-(1*H*-Tetrazol-5-yl)-benzoesäuremethylesters (**134**) verwendet, nicht zu den gewünschten Ergebnissen führte. Insgesamt wurden die Stoffmengenanteile von Natriumazid (**132**) und Triethylammoniumchlorid (**133**) dreimal verändert. In den beiden ersten Fällen, bei 6 und 17 Äquivalenten, ließ sich der WPG-Wert auf 6% bzw. 10% erhöhen. Die erneute Anhebung auf 34 Äquivalente führte erst in Verbindung mit der Ausweitung der Reaktionszeit auf eine

Woche zu einer geringfügigen Verbesserung von 12%. Auch bei diesen Cycloadditionen nahmen die Proben eine dunklere Färbung an, wiesen aber im Vergleich zu den Diels-Alder-Sekundärmodifizierungen keinen damit einhergehenden Verlust der mechanischen Stabilität auf. (Abbildung 4.32)

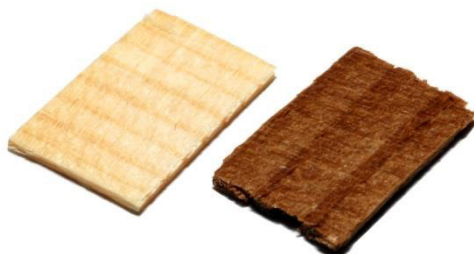


Abbildung 4.32: Bildaufnahme Holzproben vor (links) und nach der 1,3-dipolaren Cycloaddition (rechts).

Da Toluol nicht zu den Lösungsmitteln gehört, die ein Quellen des Holzes fördern, wurden die Umsetzungen auch in DMF durchgeführt. Ein besonderer Einfluss auf die Reaktion ist aber nicht feststellbar. Die WPG-Werte bewegen sich in einem vergleichbaren Rahmen.

Die Berechnungen der QCR-Daten liefern z. T. Ergebnisse von weit über 100%. Da nicht mehr Cyanogruppen umgesetzt werden können, als vorhanden sind, wird dies als Indiz gesehen, dass Nebenreaktionen auftreten. In der Literatur ist bekannt, dass Azide unter katalytischen Bedingungen mit freien und maskierten Hydroxylfunktionen umgesetzt werden können.^[238-240] VAN BERKEL *et al.* beschrieben zudem die Darstellung von Triazolen aus elektronenarmen Doppelbindungen und Aziden bei Raumtemperatur, ohne dass dabei Metallkatalysatoren zum Einsatz kamen.^[241] Es besteht daher die Möglichkeit, dass durch den Überschuss an Natriumazid (**132**) und Phasentransferkatalysator **133** ähnliche Reaktionen mit den Hydroxylgruppen oder Doppelbindungen der Strukturpolymere auch bei den vorliegenden Modifizierungen begleitend auftraten. Da das Ablaufen mehrerer Reaktionen vermutet wird, aber nicht unterschieden werden kann, in welchem Ausmaß entstandene Nebenprodukte an der Massenzunahme beteiligt sind, ist es folglich nicht möglich, einen realistischen QCR-Wert zu bestimmen.

Im ATR-Spektrum (Abbildung 4.33) werden die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung bei 2231 cm^{-1} (**a**) und die $\text{C}-\text{N}$ -Deformationsschwingung bei 544 cm^{-1} (**k**) nicht mehr wiedergegeben. Daher ist davon auszugehen, dass alle oberflächennahen Cyanogruppen während der Anbindung um-

gesetzt wurden. Für den Tetrazolring am Holz sind bisher keine analytischen Vergleichsdaten vorhanden. Daher wurde hier auf Literatur zu unterschiedlichen Tetrazolverbindungen, von einfachen Molekülen bis hin zu Komplexen, zurückgegriffen (Tabelle 4.20). Voraussetzung war dabei, dass es sich um Derivate des 1*H*-Tetrazols handelte, da diese den erwarteten Ringstrukturen am Holz am ehesten entsprachen.^[242-250]

Tabelle 4.20: IR-Signale von Tetrazol-Verbindungen.

Signal	Zuordnung
3512	$\nu_{\text{N-H-Brücken}}$ ^[242]
1630	$\nu_{\text{C=N}}$ ^[245]
1525/48	$\nu_{\text{C=N}}, \delta_{\text{N-H}}$ ^[242, 246]
1452-45	$\nu_{\text{C-N}}$ ^[242]
1429-21	$\nu_{\text{C-N}}$ ^[243, 246, 249] , $\nu_{\text{N-C-N}}$ ^[244, 249] , $\delta_{\text{N-H}}$ ^[246]
1402	$\nu_{\text{C-N}}$ ^[248]
1390	$\nu_{\text{N=N}}$ ^[245]
1381	$\nu_{\text{C=N}}, \delta_{\text{N-H}}$ ^[246]
1290	$\nu_{\text{C-N}}$ ^[245]
1286	Ringstrettschwingungen ^[249]
1262-60	$\nu_{\text{N=N}}$ ^[242, 246] , $\delta_{\text{N-H}}$ ^[246]
1240	$\nu_{\text{N-N}}$ ^[243]
1229	$\nu_{\text{N-N}}$ ^[243]
1174	Ringstrettschwingungen ^[248]
1147-40	Ringstreck- und Ringdeformationsschwingungen ^[248, 249] , $\delta_{\text{N-H}}$ ^[242]
1121	$\nu_{\text{N-N}}$ ^[246]
1103-1099	$\nu_{\text{N-N}}, \delta_{\text{NNN}}$ ^[243, 246]
1085	$\nu_{\text{C-N}}$ ^[247]
1070-60	$\nu_{\text{N-N}}$ ^[243, 246, 247, 249] , $\delta_{\text{N-C-N}}$ ^[244] , δ_{NNN} ^[246]
1049/48	$\nu_{\text{N-N}}$ ^[242] , Ringdeformationsschwingungen ^[248]
1036-29	$\nu_{\text{N-N}}$ ^[243] , Ringdeformationsschwingung ^[244]
1015	$\nu_{\text{N-N}}$ ^[242, 246]
999-97	$\nu_{\text{N-N}}$ ^[242, 243, 249]
951	$\delta_{\text{N-C-N}}$ ^[242]
947	$\delta_{\text{N-H}}$ ^[246]
937	$\delta_{\text{N-N-N}}$ ^[242]
899-880	$\nu_{\text{N-N}}$ ^[247, 249]

Tabelle 4.20 (Fortsetzung): IR-Signale von Tetrazol-Verbindungen.

Signal	Zuordnung
770	$\delta_{\text{N-C-N}}$ ^[249]
728-20	Ringdeformationsschwingungen für NNNC, NNNN und NNCN ^[246, 248, 250]
694	$\delta_{\text{N-H}}, \delta_{\text{NNNN}}$ ^[246]

Aufgrund der unterschiedlichen Natur der einzelnen Verbindungen waren keine einheitlichen Daten zu erwarten. Zudem erfolgten in einzelnen Arbeiten oftmals die Zuordnungen der Signale mit der Hilfe von DFT-Berechnungen. Die Sammlung an Schwingungspositionen erlaubt es allerdings, Regionen festzulegen, in denen häufig charakteristische Schwingungen auftreten. So können generell CN-Streckschwingungen zwischen 1630 und 1400 cm^{-1} , NN-Valenzschwingungen zwischen 1265 und 1100 cm^{-1} sowie 1070 und 995 cm^{-1} und Ringdeformationsschwingungen zwischen 770 und 690 cm^{-1} gefunden werden.

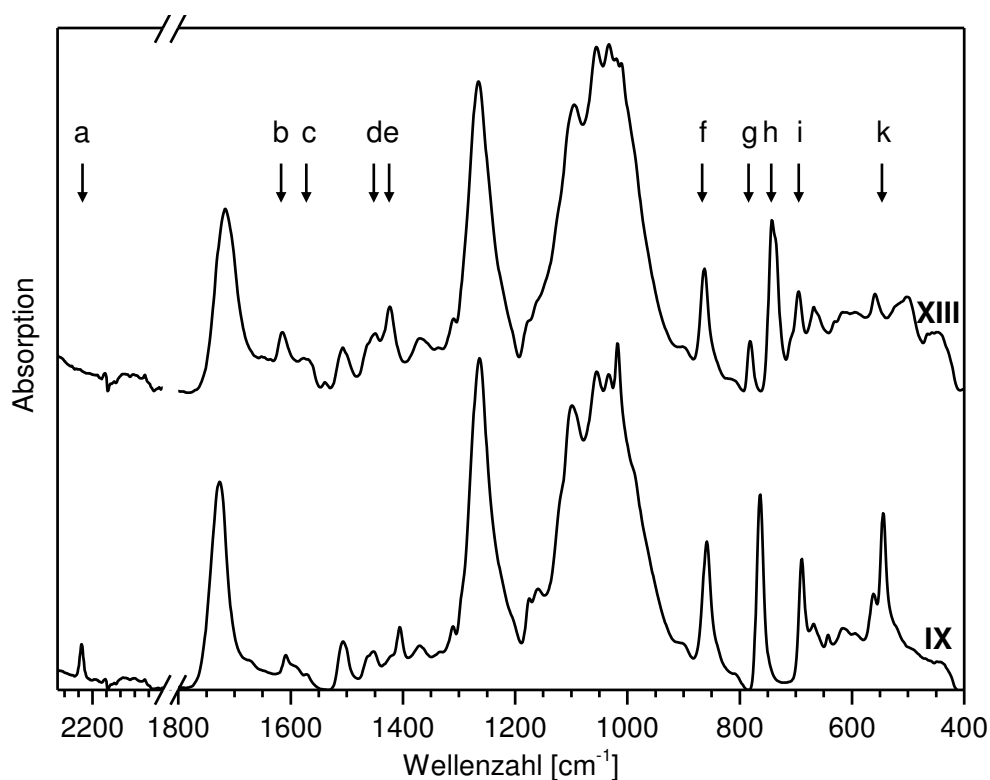


Abbildung 4.33: ATR-IR-Spektrum nach der 1,3-dipolaren Cycloaddition (**XIII**) im Vergleich zur mit **119** (**IX**) modifizierten Holzprobe.

Für diese Bereiche lassen sich durchaus sichtbare Änderungen in den Spektren feststellen. So zeigt sich im Gebiet zwischen 1675 cm^{-1} und 1550 cm^{-1} eine Anhebung der Intensität, wobei bei 1615 cm^{-1} (**b**) und 1577 cm^{-1} (**c**) zwei neue Signale hervortreten. Desgleichen

erfährt die Region von 1475 bis 1400 cm^{-1} eine Intensivierung. Dabei kann jedoch nicht klar unterschieden werden, ob die ursprüngliche Schwingung bei 1406 cm^{-1} zu 1423 cm^{-1} (**e**) verschoben oder in ein neues an dieser Stelle auftretendes Signal integriert wird. Die letzte Veränderung findet sich im Bereich von 880 cm^{-1} bis 670 cm^{-1} . Die ursprüngliche Dreierkombination aus 859 cm^{-1} (**f**), 764 cm^{-1} (**g**) und 689 cm^{-1} (**i**) erfährt eine Verschiebung zwischen 4 und 17 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen. Dabei verlieren die beiden letzten Schwingungen sehr deutlich an Intensität, während zwischen ihnen ein neues starkes Signal (**h**, 743 cm^{-1}) auftritt.

Gemäß den aus Tabelle 4.20 entnommenen Regionen für Tetrazolschwingungen kann daher geschlussfolgert werden, dass die beobachteten Signaländerungen den CN-Valenzschwingungen und Ringdeformationsschwingungen entsprechen. Auftretende NN-Streckschwingungen werden nicht erfasst, da hier die Überlagerung durch die C–O-Signale der Strukturpolymere und der Esterfunktion aus der Erstanbindung zu stark sind.

Zusätzlich zu den ATR-IR-Messungen wurden daher Raman-Spektren von den Proben aufgenommen (Abbildung 4.34), um eventuell vorhandene neue Signale im Bereich der NN-Streckschwingungen über IR-inaktive symmetrische Schwingungen sichtbar zu machen. Dem Tetrazolring zuzuordnende Banden wurden, soweit angegeben, der gleichen Literatur entnommen, die bereits die Grundlage zur Auswertung der IR-Aufnahmen bildete.^[242-244, 247, 249, 251] Die Signalpositionen der einzelnen Schwingungsarten decken sich trotz leichter Verschiebungen in der Regel mit denen aus den IR-Spektren (Tabelle 4.21).

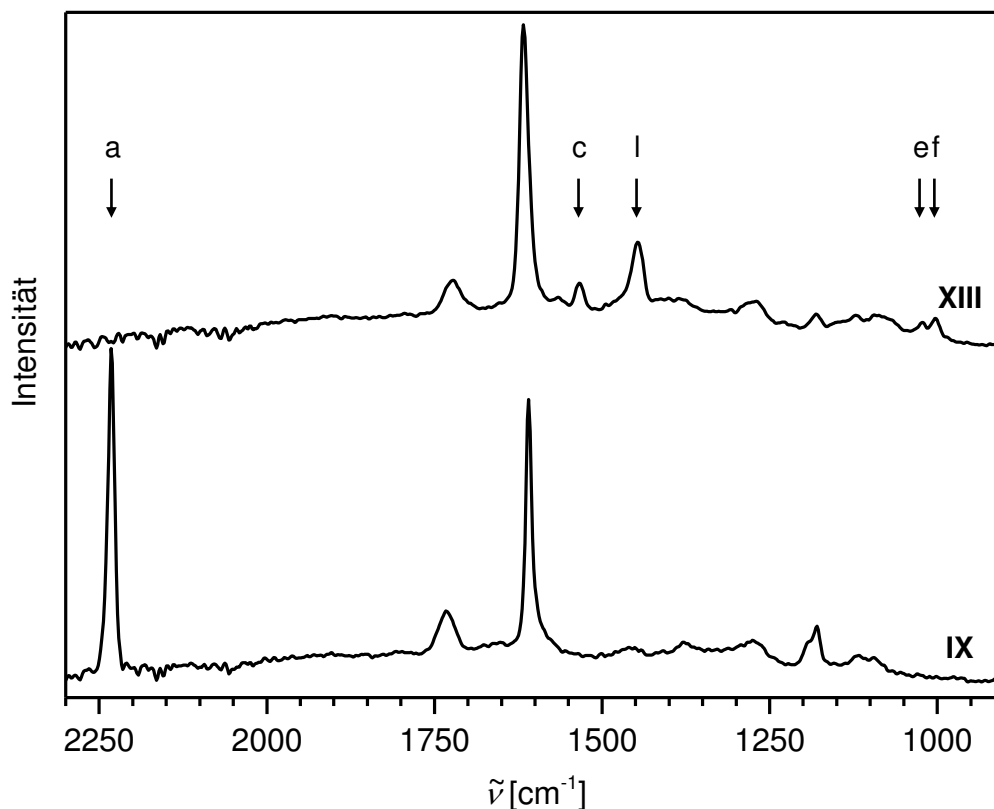
Tabelle 4.21: Raman-Signale von Tetrazol-Verbindungen.

Signal	Zuordnung
1530	$\nu_{\text{C=N}}, \delta_{\text{N-H}}$ ^[242]
1450	$\nu_{\text{C-N}}$ ^[242]
1439-30/20	$\nu_{\text{C-N}}$ ^[243] , $\nu_{\text{N-C-N}}$ ^[244, 249]
1300	Ringstreckschwingungen ^[249]
1260	$\nu_{\text{N=N}}$ ^[242]
1210	$\nu_{\text{N-N}}$ ^[243]
1157	Ringstreckschwingungen ^[249]
1145	$\nu_{\text{C=N}}, \delta_{\text{N-H}}$ ^[242]
1123	$\nu_{\text{N-N}}, \delta_{\text{NNN}}$ ^[243]
1080	$\nu_{\text{C-N}}$ ^[247]
1070	$\nu_{\text{N-N}}$ ^[243] , $\delta_{\text{N-C-N}}$ ^[244]

Tabelle 4.21 (Fortsetzung): Raman-Signale von Tetrazol-Verbindungen.

Signal	Zuordnung
1056	$\nu_{\text{N-N}}$ [249]
1045/44	$\nu_{\text{N-N}}$ [242], $\delta_{\text{N-C-N}}$ [251]
1035	Ringdeformationsschwingungen [244]
1013	$\nu_{\text{N-N}}$ [242, 251]
999-98	$\nu_{\text{N-N}}$ [243, 249]
951	$\delta_{\text{N-C-N}}$ [242]
895	$\nu_{\text{N-N}}$ [247]
760	$\delta_{\text{N-C-N}}$ [249]

Ein großer Teil der Signaländerungen im Raman-Spektrum der Probe nach der 1,3-dipolaren Cycloaddition ist sehr schwach und kann daher nicht näher charakterisiert werden. Es gibt aber vier Banden bei 1534 cm^{-1} (**c**), 1447 cm^{-1} (**l**), 1022 cm^{-1} (**m**) und 1003 cm^{-1} (**n**), die deutlicher hervortreten. Dabei handelt es sich bei **c** und **l** wieder um CN-Valenzschwingungen, während **m** und **n** nach Tabelle 4.21 den NN-Streckschwingungen, vermutlich mit Anteilen von Ringdeformationsschwingungen, zugeordnet werden können.

**Abbildung 4.34:** Raman-Spektrum nach der 1,3-dipolaren Cycloaddition (**XIII**) im Vergleich zur mit **119** (**IX**) modifizierten Holzprobe.

Gut erkennbar ist auch hier, dass die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung bei 2232 cm^{-1} (a) nach der Zweitmodifizierung nicht mehr auftritt.

Insgesamt sprechen sowohl die ATR- als auch die Raman-Spektren für die erfolgreiche Zweitmodifizierung. Jedoch muss weiterhin berücksichtigt werden, dass die Bestimmung des QCR-Wertes auf Nebenreaktionen hinweist. Somit ist nicht gesichert, dass die neuen IR- und Raman-Signale ausschließlich auf die Anwesenheit neuer Tetrazolringe zurückzuführen sind. Unter Berücksichtigung von Nebenreaktionen analog zu den von VAN BERKEL beschriebenen Mechanismen, besteht die Möglichkeit, dass Triazole gebildet wurden, die in den Spektren kaum von den Schwingungen des Tetrazols unterschieden werden können. Darüber hinaus ist es nicht möglich näher einzugrenzen, in welcher Form eventuelle Nebenreaktionen während der Modifizierung abgelaufen sind. Über die ATR-Messungen lassen sich aber einige Reaktionsarten ausschließen.

Anhand der Aufnahmen kann davon ausgegangen werden, dass keine Azide am Holz angebunden wurden. Nach SOCRATES wäre für diese funktionelle Gruppe in jedem Fall das Signal der asymmetrischen $\text{N}=\text{N}=\text{N}$ -Streckschwingung zwischen 2170 und 2080 cm^{-1} sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum zu erwarten, welches aber nicht beobachtet wird.^[180] Substitutionen der Hydroxylgruppen finden folglich nicht statt.

Auch die Möglichkeit einer eventuellen Hydrolyse der Cyanofunktion unter den gegebenen Bedingungen ist vernachlässigbar. Eine entsprechende Umsetzung würde weitere der Esterfunktion gegenüber unterschiedliche Carbonylgruppen erzeugen, was zu einer Schulter an der $\text{C}=\text{O}$ -Bande bei 1716 cm^{-1} oder sogar ihrer Aufspaltung führen sollte.

Des Weiteren sind keine Reste an Triethylammoniumchlorid im Material mehr vorhanden. Damit verbundene Signale um 2900 cm^{-1} für die CH -Streckschwingungen und von 2700 bis 2250 cm^{-1} für tertiäre Ammoniumverbindungen treten nicht auf.

Die röntgenspektroskopischen Untersuchungen bestätigen die Zunahme des Stickstoffanteils nach der Sekundärmodifizierung (Tabelle 4.22). Dabei werden Verhältnisse von $1 : 1.4$ und $1 : 2.3$ zwischen Erst- und Zweitanbindung anstelle der erwarteten $1 : 4$ -Relation beobachtet. Wie bereits in Kapitel 4.5.1 angesprochen, wird dies zu einem großen Teil auf den destruktiven Einfluss beider Messmethoden zurückgeführt, wobei auch hier ein Beitrag durch Nebenreaktionen nicht auszuschließen ist.

Tabelle 4.22: Prozentuale Atommassen und C/O-Verhältnisse nach der 1,3-dipolaren Cycloaddition mit **132**.

Methode	Reaktion	C	O	N	C/O
		[At.%]	[At.%]	[At.%]	
XPS	Erstanbindung mit 119	72.8	20.6	5.7	3.53
	1,3-dipolare Cycloaddition	68.2	20.3	8.2	3.36
REM-EDX	Erstanbindung mit 119	67.3	25.6	7.1	2.63
	1,3-dipolare Cycloaddition	60.7	22.8	16.5	2.66

Die Kontaktwinkelmessungen der Proben zeigen große Unterschiede zu den Werten der Erstmodifizierungen mit **119** (

Tabelle 4.23). Durchschnittlich wurden für die Reaktionen über 18 h 73 ° erreicht, was einer Abnahme um ca. 40 ° entspricht. Die Hydrophilie des Materials hat gegenüber der Erstanbindung folglich zugenommen. Dies zeigte sich sehr deutlich bei den Proben der Zweitmodifizierungen über eine Woche, bei denen der Wassertropfen in weniger als 30 Sekunden vom Holz aufgenommen wurde. Ein Zeitpunkt, in dem sich der Tropfen nicht sichtbar bewegte und der für eine Momentaufnahme geeignet war, ließ sich nicht festlegen. Insgesamt ist diese Entwicklung verständlich, da über die Cycloaddition neue Protonenakzeptoren eingeführt werden, was die Aufnahme von Wasser und die Bildung von Wasserstoffbrücken gegenüber der Erstanbindung wieder erleichtert.

Tabelle 4.23: Vergleich der Kontaktwinkel zwischen der Erstmodifizierung und der 1,3-dipolaren Cycloaddition.

t [h]	Erstanbindung mit 119		1,3-dipolare Zweitmodifizierung	
	$\Theta \pm \sigma$ [°]		$\Theta \pm \sigma$ [°]	
18	111.7 ± 10.2	118.2 ± 8.8	43.1 ± 12.4	101.2 ± 13.2
168	98.6 ± 10.3	116.2 ± 15.7	n. b.	

4.5.3. Thiol-En-Reaktionen

Die Reaktionsbedingungen für die Thiol-En-Reaktionen wurden gegenüber den Testumsetzungen (Kapitel 3.4.3.1) den Anforderungen der Modifizierungen angepasst. Ebenso wie bei den Cycloadditionen mit Hexachlorcyclopentadien (**123**, Kapitel 4.5.1) zeigte sich auch hier, dass die besten Ergebnisse mit dem Reagenz im deutlichen Überschuss und anstelle eines Lösungsmittels erzielt wurden. Versuche sowohl in Tetrahydrofuran und Chloroform unter

Rückfluss als auch in Dimethylformamid führten auch mit teils äquimolaren Mengen des Radikalstarters AIBN (**143**) zu keinen nennenswerten WPG-Werten.

Zusätzlich zu den bereits getesteten Parametern wurden die Thiol-En-Reaktionen auch mit dem temperaturstabileren Dicumylperoxid (**144**) sowie probeweise auf photochemischem Weg mit Chinizarin (**145**) durchgeführt.

Die ermittelten WPG- und dazugehörigen QCR-Daten können Tabelle 4.24 entnommen werden. Wie in Kapitel 3.4.3.1 angemerkt wurde, sind die Thiole in der Lage, unter den gegebenen Bedingungen auch mit aktivierten Säuren und ihren Derivaten zu Thioestern zu reagieren. Dies muss bei der Betrachtung der Anbindungswerte berücksichtigt werden. Da während der Modifizierungen nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, dass ein Teil der angebundenen Allyldimethylbenzoesäure (**85**) durch das Mercaptan in einer Umesterung abgespalten wurde, ist es durchaus möglich, dass die sich aus der Zweitmodifizierung ergebenden WPG-Werte höher ausfallen sollten. In Ermangelung einer sinnvollen Quantifizierung dieser Nebenreaktion ist die Bestimmung dieser tatsächlichen Werte aber nicht realisierbar.

Tabelle 4.24: Anbindungswerte der Thiol-En-Reaktionen mit Butylthiol (**137**) und Benzylthiol (**141**).

Sulfid	Initiator	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	QCR [%]
137	a	70	18	4 – 8	0.46 – 0.91	43 – 91
	b		168	11 – 12	1.25 – 1.29	95 – 97
	c	120	18	0 – 1	0.08 – 0.12	8 – 10
	d		168	6 – 9	0.69 – 1.00	57 – 77
	e	120	18	3 – 5	0.27 – 0.56	22 – 41
	f		168	9 – 11	1.00 – 1.22	95 – 97
	g	hv	18	5 – 8	0.56 – 0.83	42 – 43
	h		168	2 – 8	0.27 – 0.85	21 – 51
141	a	70	18	11 – 12	0.87 – 0.98	83 – 79
	b	120	168	15 – 17	1.22 – 1.33	99 – 100

Ähnlich den beiden Cycloadditionen werden auch bei der Thiol-En-Reaktion positive WPG-Werte bis 12% mit dem *n*-Butylthiol (Tabelle 4.24, **137b**) und fast 20% mit dem Benzylthiol (**141b**) erreicht. Erwartungsgemäß fallen die Ergebnisse für **137** und AIBN (**143**) bei 120 °C aufgrund der Temperaturempfindlichkeit des Initiators geringer aus (c, d). Zwar konnte eine Verbesserung durch den Einsatz von Dicumylperoxid (**144f**) erzielt werden, allerdings

bewegten sich die Werte nach einer Woche im gleichen Bereich wie unter Verwendung von AIBN (**137b**) im selben Zeitraum. Eine höhere Temperatur als 70 °C ist für diese Reaktion folglich nicht notwendig. Unter photochemischen Bedingungen ließ sich ebenfalls keine Steigerung der WPG-Werte verzeichnen. Dies liegt aber vor allem daran, dass die Quantenausbeute der verwendeten Lichtquelle nicht bestimmt werden konnte und somit eine Anpassung der Photoinitiatormenge an die entsprechenden Bedingungen nicht möglich war. Es wird daher davon ausgegangen, dass mit entsprechender Optimierung der Reaktionsparameter auch bessere Resultate erhalten werden.

Im Vergleich der QCO-Werte beider Thiole fällt auf, dass unter gleichen Bedingungen (70 °C, 18 h, **137a**, **141a**) **141** als Reaktand schneller höhere Anbindungswerte erreicht. Dies ist auf den stärkeren induktiven Effekt des Benzylsubstituenten zurückzuführen, der im Gegensatz zum Alkylrest des Butylthiols das Radikal am Schwefel besser zu stabilisieren vermag. Über einen längeren Zeitraum relativiert sich dieser Vorteil wieder, so dass beide Mercaptane insgesamt gleich gut in der Zweitmodifizierung umgesetzt werden (**137b**, f; **141b**).

Bei der Thiol-En-Reaktion beginnen die QCR-Werte wie auch schon bei den anderen Zweitmodifizierungen mit ca. 10% für niedrige WPG-Werte. Anhand der berechneten Resultate ist die Tendenz erkennbar, dass unterhalb einer Massenzunahme von 20% bereits bis zu 100% der Allylfunktionen umgesetzt werden. In den Daten spiegelt sich aber der Einfluss der bereits erwähnten Umesterung wider. So ergaben sich mehrere WPG-Werte, die mit einem kleineren QCR-Wert in Verbindung stehen, als vergleichbare oder niedrigere Ergebnisse. Beispielhaft sei hier auf die Zeilen **137a** und g sowie **141a** verwiesen. Durch die Abspaltung der in der Erstmodifizierung eingeführten *p*-Silylbenzoesäure in Form des Thioesters wird ein Gewichtsverlust festgestellt, während durch die Betrachtung der am Holz verbliebenen und umgesetzten Allylgruppen immer noch hohe QCR-Werte erhalten werden. Die Aussagekraft der Resultate ist daher, wie zu Beginn angesprochen, nur eingeschränkt zuverlässig.

Als erster Hinweis der erfolgreichen Anbindung dient im ATR-Spektrum der Thiol-En-Reaktionen (Abbildung 4.35), wie schon bei den [4+2]-Cycloadditionen, die Abwesenheit der Valenz- und Deformationsschwingungen der allylischen C=C-Gruppe bei 1630 cm⁻¹ (**b**) und 895 cm⁻¹ (**c**). Die Bindungsknüpfung zum Thioether an der ehemaligen Doppelbindung durch die C–S-Streckschwingung lässt sich nur schwer direkt bestätigen. Nach SOCRATES wäre eine schwache Bande zwischen 570 und 750 cm⁻¹ zu erwarten.^[180] Eine entsprechende Veränderung findet sich bei der *n*-Butylthiol-modifizierten Probe (**XIV**) bei 721 cm⁻¹ (**f**). Da aber sowohl im Spektrum der Erstanbindung (**IV**) als auch bei der Zweitmodifizierung mit

Benzylmercaptan (**XV**) an der gleichen Stelle Schultern an unterschiedlichen Signalen existieren, ist dies kein eindeutiger Nachweis. Eine bei beiden der Thiol-En-Reaktion unterzogenen Holzkörper neu auftauchende Bande bei 782 cm^{-1} (**e**) liegt dagegen nicht im Bereich der für Schwefel typischen Schwingungen. Die diesbezügliche Interpretation im Fingerprintbereich unterhalb von 800 cm^{-1} ist folglich nicht schlüssig genug für eine klare Aussage. Der Beleg der erfolgreichen Modifizierung gelingt aber über die während der Umsetzung eingeführten Substituenten. So lassen sich sowohl die Butylfunktion über eine Intensivierung der C-H-Streckschwingungen der Alkylkette um 2925 cm^{-1} (**a**) als auch der aromatische Ring der Benzylgruppe über ein neues sehr intensives Signal bei 695 cm^{-1} (**g**) nachweisen. Das für monosubstituierte Ringe typische zweite Signal um 780 cm^{-1} ist Teil der oben erwähnten Bande **e** und wird nicht einzeln beobachtet.

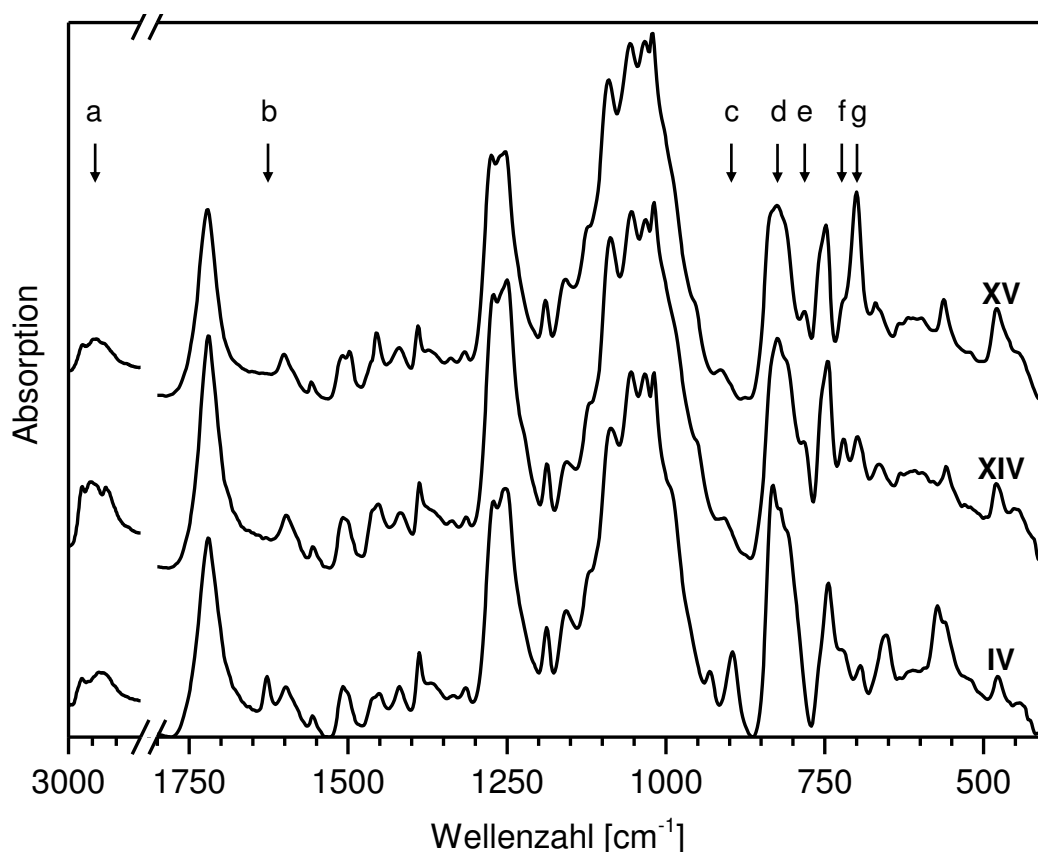


Abbildung 4.35: ATR-Spektrum nach der Thiol-En-Reaktion mit Butylthiol (**XIV**) und Benzylthiol (**XV**) im Vergleich zur mit **112** (**IV**) modifizierten Holzprobe.

Für einen Beweis der neugebildeten C-S-Bindungen wurden von den Proben ebenfalls Raman-Spektren aufgenommen (Abbildung 4.36). Der Literatur zufolge sollten sich die entsprechenden Streckschwingungen unterhalb von 750 cm^{-1} als starke Banden detektieren lassen. Bei den vorliegenden Messungen ist das nicht vollständig der Fall. Es gibt für beide Sekundäranbindungen ein neues Signal bei 691 cm^{-1} (**i**), das sehr schwach ist, aber

möglicherweise durch die Sulfidgruppen hervorgerufen wird. Darüber hinaus werden, neben der aromatischen C–H-Deformationsschwingung des Benzylrestes bei 1002 cm^{-1} (**XV**, **h**) keine Veränderungen beobachtet, die mit schwefelbasierten Schwingungen in Zusammenhang gebracht werden können.

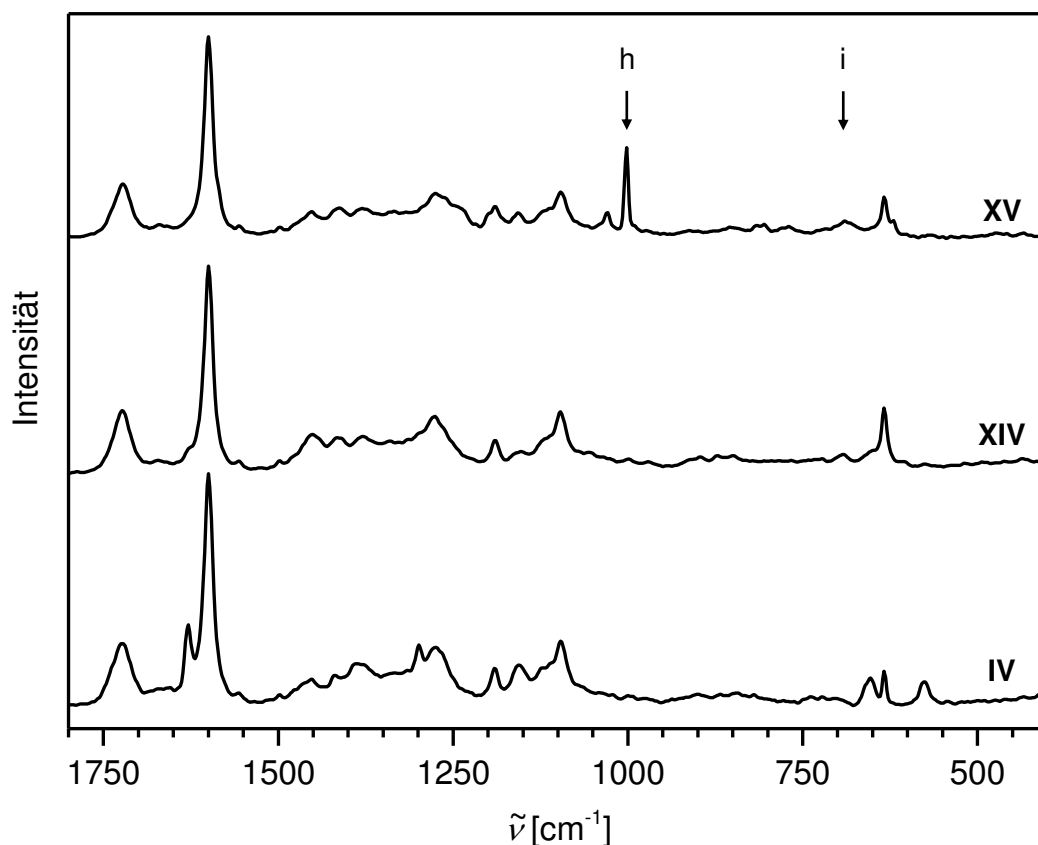


Abbildung 4.36: Raman-Spektrum nach der Thiol-En-Reaktion mit Butylthiol (**XIV**) und Benzylthiol (**XV**) im Vergleich zur mit **112** (**IV**) modifizierten Holzprobe.

Analog zur [4+2]-Cycloaddition wird mit röntgenspektroskopischen Untersuchungen auch für die Thiol-En-Reaktionen die erfolgreiche Durchführung der Zweitmodifizierung durch die Existenz eines neuen Elementes nachgewiesen (Tabelle 4.25). Mit beiden Methoden, sowohl XPS als auch REM-EDX, ist das Signal des Schwefels detektierbar. Allerdings wird, wie schon in Kapitel 4.5.1, das erwartete Atomverhältnis, hier von 1 : 1, zwischen Silizium und Schwefel nicht beobachtet. Stattdessen werden, wie in den Beispielen aus Tabelle 4.25 hervorgeht, ein z. T. signifikant höherer Anteil an Silizium und Verhältnisse von 9.5 : 1 (XPS) und 1.4 : 1 (REM-EDX) festgestellt. Da keine Nebenreaktionen bekannt sind, die unter den gegebenen Bedingungen zu einem Verlust der Schwefelsubstituenten führen würden, wird davon ausgegangen, dass die Missverhältnisse in diesem Fall allein auf die zerstörerischen Effekte der analytischen Methoden zurückzuführen sind.

Tabelle 4.25: Prozentuale Atommassen und C/O-Verhältnisse nach der Thiol-En-Reaktion mit **137**.

Methode	C [At.%]	O [At.%]	Si [At.%]	S [At.%]	C/O
XPS	74.3	21.6	3.8	0.4	3.44
REM-EDX	72.6	24.1	1.9	1.4	3.01

Unter Berücksichtigung der Standardabweichung weisen die nach der Sekundärmodifizierung ermittelten Kontaktwinkel wenige Unterschiede zu denen nach der erstmaligen Anbindung der *p*-Allyldimethylsilylbenzoesäure (**112**) auf. Ein Vergleich der Durchschnittswerte (Tabelle 4.26) zeigt nach einer Woche Reaktionszeit eine geringe Erhöhung für die Umsetzungen mit *n*-Butylthiol (**137**) bei 70 °C. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass sich die Resultate nach weiteren Messungen einander weiter annähern würden. Ebenso ist eine Abnahme des mittleren Kontaktwinkels bei Benzylmercaptan (**141**) bei 120 °C und 168 h zu verzeichnen. Dies entspricht den bereits bei den Silylverbindungen gemachten Beobachtungen, nach denen für endständige Alkylreste höhere Ergebnisse ermittelt werden konnten (vgl. Tabelle 4.7). Darüber hinaus kann jedoch kein signifikanter Einfluss der neu eingeführten Substituenten auf die Hydrophobie festgestellt werden.

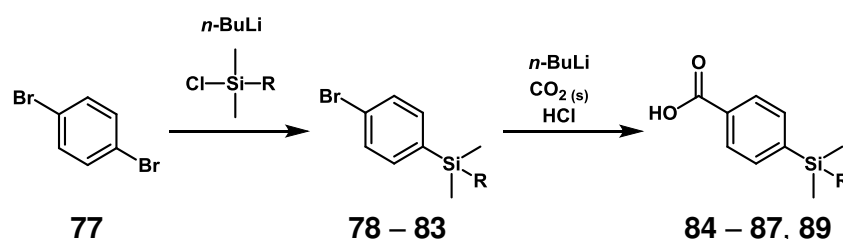
Tabelle 4.26: Vergleich der Kontaktwinkel zwischen Erst- und Thiol-En-Zweitmodifizierungen.

T [°C]	t [h]	Erstanbindung 112 $\Theta \pm \sigma$ [°]	Thiol-En-Reaktionen	
			137 $\Theta \pm \sigma$ [°]	141 $\Theta \pm \sigma$ [°]
70	18	122.7 ± 0.9	125.6 ± 6.0	120.0 ± 2.6
	168	125.9 ± 0.9	132.6 ± 2.4	-
120	18	131.4 ± 5.1	133.6 ± 1.7	-
	168	141.6 ± 13.9	148.6 ± 3.4	124.5 ± 1.2

5. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde über unterschiedlich aktivierte Benzoesäureamide Modifizierungen an Holzproben durchgeführt. Ziel dabei war es zum einen, die Eigenschaften des Materials zu verändern. Im Konkreten wurde eine Erhöhung der Hydrophobizität angestrebt. Zum anderen sollten durch eine Erstmodifizierung neue Reaktionszentren, hier speziell eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und eine Cyano-Gruppe, eingeführt werden. Mit darauf folgenden Sekundärmodifizierungen sollte dann die Möglichkeit überprüft werden, weiterführende Reaktionen durchzuführen und damit Derivatisierungen an der Holzoberfläche vorzunehmen.

Die für die Erstanbindungen ausgewählten silylsubstituierten Modifizierungsreagenzien (**111** – **115**) wurden in einer dreistufigen Synthese dargestellt. Ausgehend vom 1,4-Dibrombenzol (**77**) wurden durch Halogen-Lithium-Austausch erst die Silylsubstituenten eingeführt und darauffolgend die *para*-ständige Bromfunktion durch eine Carboxylgruppe substituiert. (Schema 5.1).

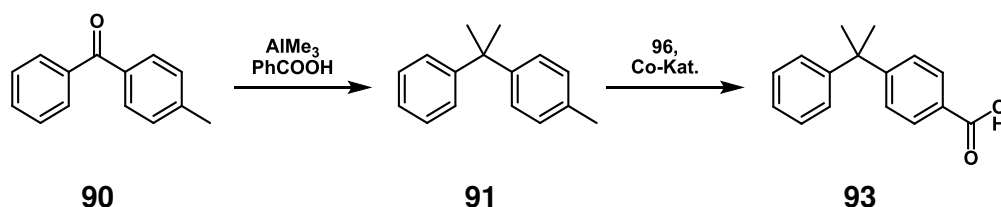


Schema 5.1: Synthese der *para*-silylsubstituierten Benzoessäuren.

Beide Syntheseschritte lieferten gute bis hervorragende Ausbeuten. Eine Ausnahme dazu bildete die Darstellung der 4-(3-Cyanopropyl)dimethylsilylbenzoessäure (**88**). Die Carboxylierung führte auch unter Einsatz dreier Methoden nicht zum Produkt. Aus diesem Grund wurde für die spätere Insertion der Cyanogruppe während der Modifizierungsreaktionen auf die kommerziell verfügbare *p*-Cyanobenzoessäure (**121**) zurückgegriffen.

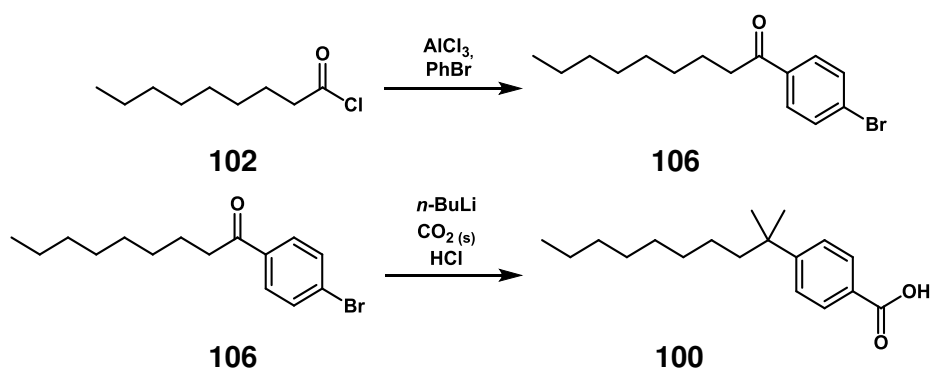
Um einen eventuellen Einfluss des Siliziumatoms auf das Verhalten der Reagenzien und die Eigenschaften des Holzes zu ermitteln, wurden zusätzlich die den 1-(4-Trimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (**111**), 1-(4-Dimethyloctylsilylbenzoyl)-benzotriazol (**113**) und 1-(4-Dimethylphenylsilylbenzoyl)-benzotriazol (**114**) analogen Kohlenstoffverbindungen 1-(4-(2-Cumyl)-benzoyl)-benzotriazol (**116**), 1-(4-(2-Methyldec-2-yl)-benzoyl)-benzotriazol (**117**) und 1-(4-*tert*-Butylbenzoyl)-benzotriazol (**118**) dargestellt.

Die Synthese von **116** erfolgte ausgehend vom 4-Methylbenzophenon (**90**) durch Bismethylierung der Ketofunktion mittels Trimethylaluminium und anschließender Oxidation der *para*-ständigen Methylgruppe nach ISHII mit *N*-Hydroxyphthalimid (**96**) und einem Cobaltkatalysator zur 4-(2-Cumyl)-benzoesäure (**93**) (Schema 5.2).^[114, 118]



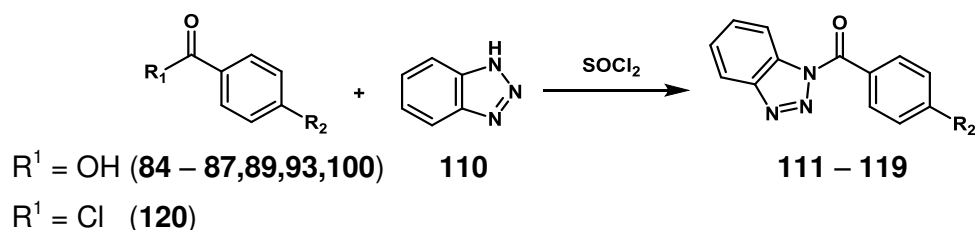
Schema 5.2: Syntheseschritte zur 4-(2-Cumyl)-benzoesäure (**93**).

Die Darstellung der 4-(2-Methyldec-2-yl)-benzoesäure (**100**) wurde ähnlich durchgeführt. Aufgrund besserer Ausbeuten wurde hier anstatt des 4-Methylketons (**103**) das analoge *n*-Octyl-*p*-bromphenylketon (**106**) als Grundlage genutzt. Dies erlaubte nach erfolgreicher Bismethylierung, die Carboxylgruppe über einen Lithium-Halogen-Austausch einzuführen. Mit Ausnahme der Darstellung von **106**, die bis zu 34% des Produktes ergab, verliefen auch die Synthesen der Säuren **93** und **100** mit guten bis sehr guten Ergebnissen.



Schema 5.3: Syntheseschritte zur 4-(2-Methyldec-2-yl)-benzoesäure (**100**).

Abschließend erfolgte nach einer Vorschrift von KATRITZKY, unter Verwendung von 1-*H*-Benzotriazol (**110**), die Derivatisierung der Carbonsäuren **84** – **87**, **89**, **93**, **100** sowie des *tert*-Butylbenzoesäurechlorids (**120**) zu den entsprechenden Amiden **111** – **119** (Schema 5.4).^[120] Dabei wurden gute bis sehr gute Ausbeuten erzielt.



Schema 5.4: Aktivierung der Benzoessäurederivate mit Benzotriazol (**110**).

Die Modifizierungen erfolgten nach dem Reaktionsprotokoll von KAUFMANN und NAMYSLO, dem zufolge die aktivierten Säuren **111 – 119**, nach vorangegangener Entfernung der Extraktstoffe, unter basischer Katalyse durch Triethylamin und *N,N*-Dimethylaminopyridin an die Holzproben gebunden wurden, gefolgt von einer erneuten extraktiven Reinigung.^[52] Dabei wurden die Reaktionsparameter Temperatur (70 °C, 120 °C) und Zeit (18 h, 72 h, 168 h) variiert. Die analytischen Untersuchungen der Ergebnisse erfolgten in erster Linie über die Bestimmung der Gewichtsänderung (WPG, QCO, QCR) der Holzproben und die infrarot-spektroskopische Verfolgung der Änderung der Schwingungsbandenlagen (ATR-IR). Unterstützend dazu wurden Kontaktwinkelmessungen zur Charakterisierung der Hydrophobisierung der Oberflächen sowie röntgenspektroskopische Aufnahmen (XPS, REM-EDX) zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung durchgeführt. Ausgewählte Proben wurden darüber hinaus basidiomycetischen Tests unterzogen, um eine eventuell vorhandene biologische Wirksamkeit zu ermitteln. Darüber hinaus wurden Proben auf einen möglichen Einfluss der den Anbindungen vorausgehenden Lösungsmittelextraktion getestet.

Sowohl für die Silylverbindungen **111 – 115** als auch für die vier kohlenstoffsubstituierten Amide **116 – 119** wurden in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur mittlere WPG-Werte von 5 – 40% (70 °C) bzw. 12-44% (120 °C) erhalten; vereinzelt wurden Ergebnisse bis 50% bzw. 60% erzielt. Dabei fiel auf, dass die höchsten Gewichtszunahmen über drei Tage zu verzeichnen waren und sich die Werte darauffolgend nur noch geringfügig änderten. Unterschiede waren auch in Abhängigkeit der Molekülreste am aromatischen Kern festzustellen. Erwartungsgemäß erreichten unter gleichen Bedingungen u. a. die Modifizierungen mit den kleineren Trimethylsubstituenten schneller und mehr hohe Werte als die *n*-Octylderivate. Es zeigte sich, dass das Amid **119** durchweg sehr gute Resultate lieferte, was auf die Desaktivierung des Aromaten durch die Cyanofunktion zurückgeführt werden kann.

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen der einzelnen Holzproben belegten die erfolgreiche Modifizierung des Materials insbesondere durch die intensiveren C=O-Streckschwingungen bei 1720 cm⁻¹ sowie die C–O- (1260 cm⁻¹) und C–O–C-Valenzschwingungen (1087 cm⁻¹) der neuen Estergruppen. Aber auch verschiedene substanzspezifische Signale wie die der Allyl- ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1630 cm⁻¹, $\delta_{\text{C}=\text{C}}$ 895 cm⁻¹) und der Cyanogruppe ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2231 cm⁻¹, $\delta_{\text{C}\equiv\text{N}}$

544 cm^{-1}) von **112** und **119** oder des monosubstituierten Benzolringes der Phenylfunktionen von **114** und **116** ($\delta_{\text{C-H}}$ 779 cm^{-1} bzw. 774 cm^{-1} und 700 cm^{-1}) waren gut in den Spektren erkennbar. Unterstützt wurde dies von den XPS- und REM-EDX-Messungen, anhand derer die Anwesenheit von Silizium nachgewiesen werden konnte. Die an den Proben bestimmten Kontaktwinkel lagen durchschnittlich im Bereich um 130 ° und zeigten damit gegenüber dem unmodifizierten Holz (64 °) eine deutliche Hydrophobisierung des Materials. Auch hier ließen sich Unterschiede basierend auf den aromatischen Substituenten beobachten. Erwartungsgemäß lieferten die Reagenzien **113** und **117** mit den *n*-Octylresten höhere mittlere Werte, die 10 ° über den Ergebnissen der kurzkettig- und aromatisch substituierten Verbindungen lagen. Dem gegenüber erreichten die 4-Brombutyl- und Cyano-derivatisierten Holzproben im Schnitt nur etwa 115 °.

Die Kontrollen auf biologische Aktivität wurden mit den Fäule verursachenden Pilzen *Trametes versicolor* und *Coniophora puteana* anhand von mit **111**, **114** und **118** modifizierten Prüfkörpern durchgeführt. Dabei wurden pro Schädling und Reagenz jeweils zehn Körper ausgewählt, die vergleichbare WPG-Werte von 0% bis maximal 15% erreichten. Die Untersuchungen verliefen im Fall des *Trametes v.* erfolgreich, da alle drei Testreihen mit steigenden Anbindungswerten eine zunehmende Resistenz erkennen ließen. Dahingehend konnte ein, wenn auch geringer, Einfluss der Substituentengröße zwischen **111** und **114** auf die Aktivität festgestellt werden. Als besonders wirksam erwiesen sich die mit **118** behandelten Proben. Hier war eine Reduzierung des Gewichtsverlust auf unter 10% bereits bei einem sehr niedrigen WPG-Wert von 0.5% (QCO: 0.03 mmol/g) zu beobachten. Eine Verifizierung der Ergebnisse durch Wiederholung steht noch aus. Für den *Coniophora p.* waren keine klaren Resultate verfügbar. Die extrahierten Proben zeigten höhere Abbauraten als die in den Virulenztests einsetzten Prüfkörper. Als Grund wird hier die Entfernung teils mykotoxischer Verbindungen gesehen.

Insgesamt konnte anhand der analytischen Untersuchungen für die beschriebenen Erstanbindungen kein nennenswerter Einfluss des Siliziumatoms auf die Reaktion oder die Eigenschaften des modifizierten Holzes beobachtet werden. Sowohl die QCO-Werte als auch die Kontaktwinkel wiesen keine großen Unterschiede auf. In den biologischen Tests zeigten mit dem 1-(4-*tert*-Butylbenzoyl)-benzotriazol (**118**) behandelte Proben eine höhere Wirksamkeit. Das Ergebnis ist zurzeit aber noch unbestätigt.

Aufgrund der gesundheitsschädlichen Eigenschaften und der Verwendung in wasserfreier Form, erweist sich der Einsatz von *N,N*-Dimethylformamid als mögliches Hindernis für eine zukünftige industrielle Nutzung des Anbindungsprotokolls. Daher wurden Möglichkeiten

untersucht, um das Lösungsmittel zu ersetzen. Zum einen wurde in Modifizierungen mit Substanz **111** geprüft, inwieweit eine Erhöhung des Wassergehalts auf bis zu 1% die Reaktion beeinflusste. Dabei war, begründet durch die Empfindlichkeit der aktivierten Säure, eine stete Abnahme der WPG-Werte von 12% auf 6% zu verzeichnen. Ein Vergleich zum Lösungsmittel von technischer Qualität (~ 8%) zeigte allerdings nur geringe WPG-Unterschiede von bis zu 4%. Zum anderen wurde eine Reihe weiterer wasserfreier Lösungsmittel, Dimethyl- und Propylencarbonat, Dimethylsulfoxid, Nitromethan, 2-Butanon sowie Ethylenglycol, als Reaktionsmedien getestet. Während die Modifizierungsergebnisse von Dimethylformamid in den anderen Flüssigkeiten nicht reproduzierbar waren, konnten mit Dimethylsulfoxid und Dimethylcarbonat zwei mögliche weniger schädliche Alternativen gefunden werden. In beiden Fällen waren WPG-Werte bis zu ca. 10% realisierbar. Im Hinblick darauf, dass die biologische Aktivität von Wirkstoffen ab WPG-Werten von 15% vom Hydrophobisierungseffekt überlagert werden kann und ab 20% die Wahrscheinlichkeit hoch ist, dass Zellwände aufgebrochen und neue Oberflächen geschaffen werden, kann im Zielbereich niedriger Anbindungswerte, auch unter nicht wasserfreien Bedingungen, Dimethylformamid somit durchaus ersetzt werden.

In Vorbereitung der Sekundärmodifizierungen wurden die Reaktionen in Abhängigkeit vom jeweiligen Typ an der aktivierten Benzoessäure oder einer entsprechenden Vorstufe auf ihre Durchführbarkeit getestet.

Mit Blick auf atomökonomische Mechanismen aus dem Bereich der Click-Chemie fiel die erste Wahl auf die Diels-Alder Reaktion. Dabei zeigte sich, dass die verwendete Allylverbindung (**112**) als elektronenreiches Dienophil eher für [4+2]-Cycloadditionen mit inverser Elektronendichteverteilung in Frage kam. Hexachlorcyclopentadien (**123**) konnte hierbei erfolgreich mit der Doppelbindung zur Reaktion gebracht werden. Zwei weitere acyclische elektronenarme Diene, 1,1,2,4,4-Pentachlorbutadien (**125**) und 1,1,2,4,4-Pentachlor-3-nitrobutadien (**128**), ließen sich aufgrund ihrer ungünstigen Konformation oder unvorteilhaften intramolekularen Verteilung der Elektronendichte nicht zu den entsprechenden Produkten umsetzen.

In einer weiteren pericyclischen Reaktion, einer 1,3-dipolaren Cycloaddition, wurde die Realisierbarkeit einer Tetrazoldarstellung geprüft. Mit Blick auf die biologische Wirksamkeit heterocyclischer Verbindungen, wäre dies eine Möglichkeit zum Aufbau von Wirkstoffen an der Holzoberfläche. Die Umsetzung konnte mit Natriumazid erfolgreich durchgeführt werden. Die analoge Reaktion mit Trimethylsilylazid (**135**) gelang, auch unter Kupfer- und Zinnkatalyse, nicht.

Als drittes wurden Thiol-En-Reaktionen untersucht. Hierbei ließen sich *n*-Butyl- (**137**) und Benzylsulfid (**141**) leicht mit der Allylgruppe des (4-Bromphenyl)-allyldimethylsilans (**79**) zur Reaktion bringen. Versuche mit *p*-Chlorthiophenol (**139**) schlugen, vermutlich aufgrund der vergleichsweise geringeren Stabilität des Radikals, fehl.

Insgesamt verliefen die Testreaktionen erfolgreich und die jeweiligen Produkte 1-(4-Dimethyl-[1,2,3,4,7,7-hexachlor-5-*endo*-methyl-2-norbornyl]-silylbenzoyl)-benzotriazol (**124**), 4-(1*H*-Tetrazol-5-yl)-benzoesäuremethylester (**134**), Butyl-3-(4-bromphenyldimethylsilyl)-propylsulfid (**138**) und Benzyl-3-(4-bromphenyldimethylsilyl)-propylsulfid (**142**) konnten in guten Ausbeuten isoliert werden.

Die Zweitanbindungen wurde größtenteils analog zu den Testreaktion durchgeführt, wobei das Zeit- und Temperaturspektrum den Erstmodifizierungen angepasst wurde.

Bei der [4+2]-Cycloaddition wurden die Reaktionsparameter aus der Synthese von **124** übernommen. Hexachlorcyclopentadien (**123**) erwies sich auch hier als geeigneteres Reaktionsmedium. Der Einsatz von Dimethylformamid als Lösungsmittel führte im Vergleich dazu zu schlechteren Resultaten. Für die Sekundärmodifizierungen wurden insgesamt stark schwankende WPG-Werte von -19% bis 18% erhalten. Dies stand in Zusammenhang mit einem Verlust der mechanischen Stabilität der Proben, die z. T. schon bei vorsichtiger Berührung brachen. Als Ursache wird in erster Linie der Einfluss von in einer Nebenreaktion gebildetem Chlorwasserstoff gesehen. Zudem kann eine nach XIE *et al.* beschriebene und durch die Größe des angebundenen Reagenzes hervorgerufene Einschränkung der Beweglichkeit der Strukturpolymere verantwortlich sein.^[237] Die erfolgreiche Modifizierung wurde über ATR-Spektroskopie durch Abwesenheit der allylischen Schwingungen ($\nu_{C=C}$ 1630 cm⁻¹, $\delta_{C=C}$ 895 cm⁻¹) und Neuerscheinen des Signals für C-Cl-Valenzschwingungen bei 794 cm⁻¹ verifiziert. Ebenso ließ sich anhand der röntgenspektroskopischen Messungen die Existenz von Chloratomen auf den Proben nachweisen. Durch die Zweitmodifizierung verursachte Änderungen der Kontaktwinkel waren nicht zu beobachten.

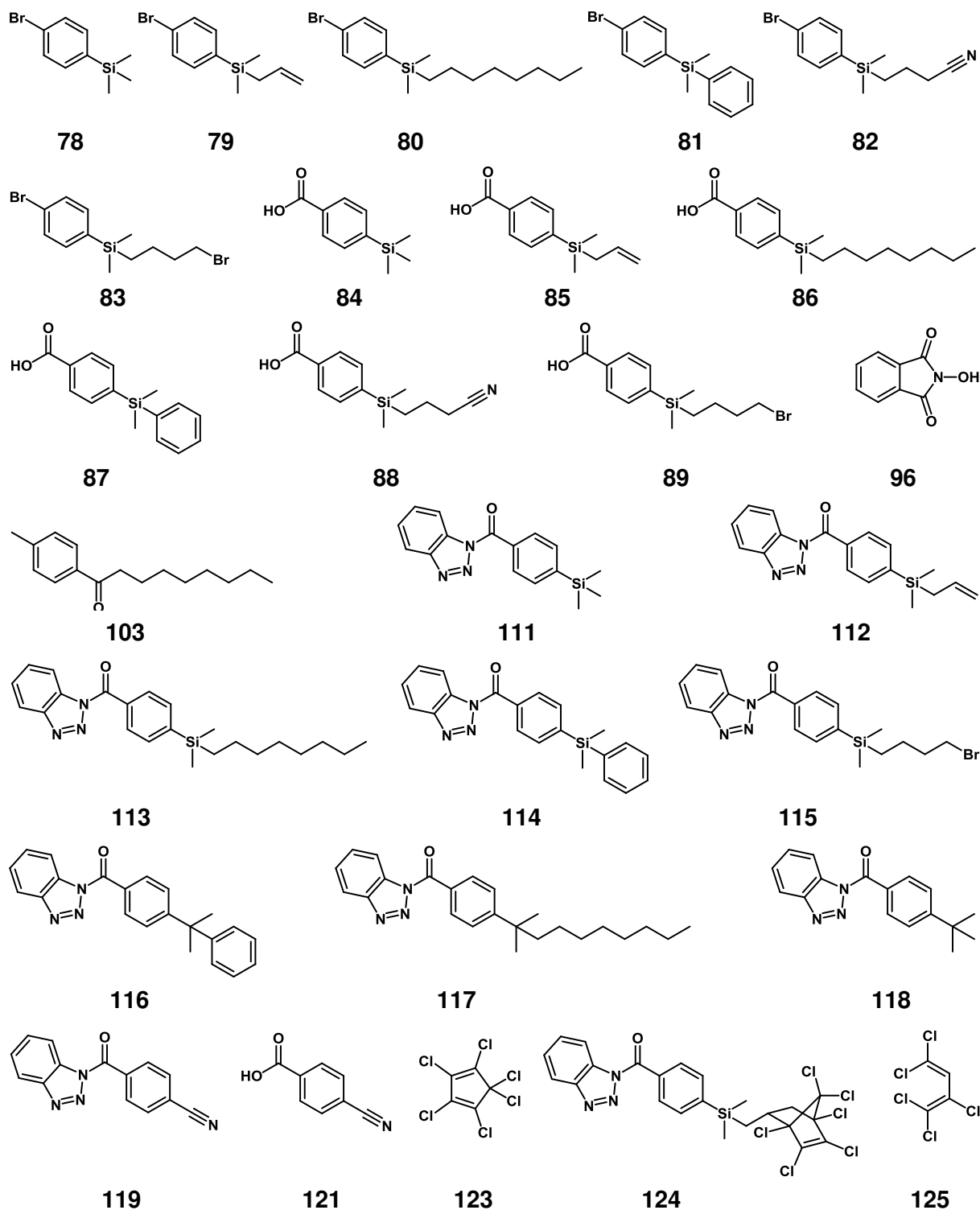
Für die erfolgreiche Durchführung der 1,3-dipolaren Cycloaddition war es erforderlich, die stöchiometrischen Verhältnisse von Natriumazid (**132**) und Triethylammoniumchlorid (**133**) gegenüber der angebundenen Reagenzmenge anzupassen. Erste positive Ergebnisse wurde mit einem Stoffmengenverhältnis von 1 : 6 : 6 erzielt. Eine Verbesserung auf bis zu 12% im WPG-Wert war durch Erhöhung auf 1 : 17 : 17 und 1 : 34 : 34 möglich. Basierend auf dem QCR-Wert von teils über 100% wird vermutet, dass es zu Nebenreaktionen während der Modifizierung kam. Eine genaue Identifizierung der Mechanismen war jedoch nicht möglich. Es gibt allerdings Indizien, die für einen erfolgreichen Verlauf der Anbindung und die Bildung der Tetrazole an der Holzoberfläche sprechen. In den ATR- und Raman-

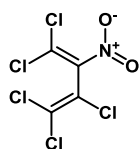
Spektren wurde das Signal der $C\equiv N$ -Streckschwingung bei 2231 cm^{-1} nicht mehr detektiert. Zusätzlich wurden Veränderungen in Bereichen gefunden, die gemäß verschiedener Literaturquellen, den CN- und NN-Streckschwingungen sowie Ringdeformationsschwingungen des neu aufgebauten Heterocyclus entsprechen.^[242-250] Mittels XPS- und REM-EDX-Aufnahmen wurde eine Zunahme des Stickstoffanteils der Proben gegenüber der Erstanbindung mit dem 1-(4-Cyanobenzoyl)-benzotriazol (**119**) nachgewiesen. Bei den Kontaktwinkeln konnte eine sichtliche Verringerung der Werte auf 43° bis 100° über 18 h Reaktionszeit beobachtet werden. Bei Proben, die über eine Woche behandelt wurden, war kein Winkel mehr bestimmbar, was für eine eindeutige Hydrophilisierung des Materials spricht. Dies wird ebenfalls als Hinweis gesehen, dass Heterocyclenringe erfolgreich aufgebaut wurden, da wieder mehr Wasserstoffbrücken durch die Anwesenheit mehrerer neuer Protonenakzeptoren und eines neuen Protonendonators pro Ring gebildet werden können und die Wasseraufnahme somit wieder stärker begünstigt wird.

Analog zur [4+2]-Cycloaddition zeigte sich auch bei der Thiol-En-Reaktion, dass die besten Resultate mit dem jeweiligen Thiol als Reaktionsmedium erhalten wurden. Chloroform, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid führten auch unter Einsatz teils äquimolarer Mengen an Initiator zu keinen nennenswerten Resultaten. Die WPG-Werte erreichten bis zu 12% bei *n*-Butylthiol (**137**) und bis zu 17% bei Benzylthiol (**141**). Der Vergleich der QCO-Werte ergab, dass **141** schneller hohe Ergebnisse erzielte, über einen längeren Reaktionszeitraum beide Thiole aber gleich gut umgesetzt wurden. Auch bei der Thiol-En-Reaktion gestaltete es sich schwierig verlässliche QCR-Werte zu bestimmen. Da bekannt ist, dass unter den gegebenen Bedingungen auch Esterfunktionen reagieren, muss davon ausgegangen werden, dass ein Teil der Allylbenzoesäureester am Holz wieder abgespalten wurden. Die analytischen Untersuchungen dokumentierten dennoch die erfolgreiche Bildung der Thioetherbindungen. Ein direkter Nachweis der CS-Bindungen anhand der zugehörigen Schwingungen war nicht realisierbar, da sie weder im ATR-IR- noch im Raman-Spektrum deutlich genug wahrgenommen werden konnten. Indirekt war allerdings eine Verifizierung durch die neu eingeführten Butyl- und Benzylsubstituenten möglich. Die Anwesenheit von Schwefel konnte dennoch mit Hilfe der röntgenspektroskopischen Messungen belegt werden. Die Kontaktwinkel unterschieden sich kaum von denen der Erstanbindung. Mit **141** modifizierte Proben wiesen teils niedrigere Winkel auf, was auf den Substituenteneinfluss zurückzuführen ist und schon bei den silylsubstituierten Benzoessäuren beobachtet werden konnte.

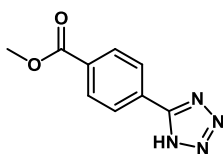
Ein Vergleich der Zweitanbindungen untereinander in Form des QCR-Wertes konnte nicht durchgeführt werden, da sich nur für die Diels-Alder-Reaktion verlässliche Werte ermitteln ließen. Sowohl bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition als auch den Thiol-En-Reaktionen ließen die Ergebnisse auf Nebenreaktionen schließen, die aber nicht quantifiziert werden konnten.

In der Zusammenfassung erwähnte, nicht in Schemata näher spezifizierte organische Verbindungen in der Reihenfolge ihrer Nennung:





128



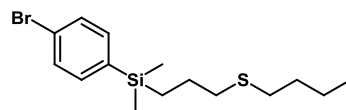
134



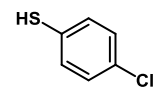
135



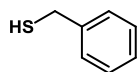
137



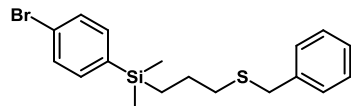
138



139



141



142

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeine Hinweise

Die **FT-IR-Spektren** der synthetisierten Verbindungen wurden mit dem „ALPHA-T“ der Firma BRUKER und einem Platinum-ATR-Modul aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit der Software OPUS 7.0. Die Lage der Schwingungsbanden ν ist in cm^{-1} angegeben. Für jedes Spektrum wurden 16 Einzelmessungen aufgenommen.

Die Holzchips wurden mittels **ATR-IR-Spektroskopie** untersucht. Dafür kamen eine „Specac Golden-Gate-Diamond-ATR/KRS5“-Einheit auf einem „Vector 22 FT-IR“ sowie ein „Tensor II“ mit einem Platinum-ATR-Modul der Firma BRUKER zum Einsatz. Die Auswertung erfolgte mit der Software OPUS in den Versionen 5.0 und 7.5. Die Lage der Schwingungsbanden ν ist in cm^{-1} angegeben. Für jedes Spektrum wurden 32 Einzelmessungen aufgenommen.

Die **Raman-Spektren** wurden im Arbeitskreis von Prof. Adam am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Clausthal aufgenommen. Zum Einsatz kam ein „Vertex 70V“ mit einem RAMII-Raman-Modul. Die Messungen erfolgten unter Vakuum und wurden mit OPUS 7.2 ausgewertet. Die Lage der Schwingungsbanden ν ist in cm^{-1} angegeben.

Die **^1H -NMR-Spektren** wurden mit den Geräten "BRUKER Avance" (400 MHz) und "BRUKER Avance III" (600 MHz) auch unter Verwendung von Homodecoupling Experimenten gemessen. Als interner Standard diente Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$ ppm) oder das Signal des entsprechenden Lösungsmittels (CDCl_3 : $\delta = 7.26$ ppm, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: $\delta = 2.50$ ppm, CD_3OD : $\delta = 3.31$ ppm). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm (δ -Skala), die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben. Bei der Bestimmung der Multiplizität der Signale gelten die Abkürzungen s = Singulett, br. s = breites Singulett, d = Dublett, dd = doppeltes Dublett, ddt = doppeltes Dublett von Triplets, t = Triplett, dt = doppeltes Triplett, tt = dreifaches Triplett, q = Quartett, dq = doppeltes Quartett, quin = Quintett, m = Multipllett. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit ACDLabs 12.0.

Die **^{13}C -NMR-Spektren** wurden ebenfalls mit den Geräten "BRUKER Avance" (100 MHz) und "BRUKER Avance III" (150 MHz) gemessen und mit ACDLabs 12.0 ausgewertet. Die Messungen wurden in CDCl_3 ($\delta = 77.0$ ppm), $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ($\delta = 39,5$ ppm) oder CD_3OD

($\delta = 49.0$ ppm) vorgenommen. Die Signale wurden unter der Zuhilfenahme der DEPT-135-Methode zugeordnet. Die Kennzeichnung der Substitutionsgrade geschieht durch folgende Abkürzungen: + = primäre und tertiäre, - = sekundäre und q = quartäre Kohlenstoffatome.

Auch die **^{15}N -NMR-Spektren** wurden mit dem Gerät "BRUKER Avance III" (61 MHz) gemessen und mit ACDLabs 12.0 ausgewertet. Für die Messungen wurde MeNO_2 ($\delta = 0.0$ ppm) als interner Standard verwendet.

Die **EI-Massenspektren** wurden mit den Geräten „GC3900“ mit „SAT2100T“ oder „320-MS“ der Firma VARIAN aufgenommen. Es wurde standardmäßig der EI-Modus (electron impact 70 eV Ionisierungsenergie) bei 200 °C verwendet. Angegeben werden die relativen Molekülmassen (m/z) und in Klammern die relativen Intensitäten in Prozent (%) bezogen auf das Basissignal. Zur Auswertung wurden die Programme HP Chem Station und Varian MS Workstation 6.9.2 verwendet.

ESI-Massenspektrometrie erfolgte mit einem „Agilent LCMSD Series 1100“ der Firma HEWLETT PACKARD bei einer Fragmentorspannung von 0 V.

Hochauflösende Massenspektren wurden am Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover gemessen. Für die HR-EI-Spektren kam ein BRUKER „Daltonik Tesla-Fourier transform-ion cyclotron resonance Massspectrometer“ mit Elektrosprayionisation zum Einsatz. Die Aufnahmen der HR-ESI-Spektren erfolgten entweder über ein WATERS „Micromass LCT2 mit Lock-Spray-Einheit gekoppelt mit einer HPLC-Anlage „Alliance 2695“ oder ein WATERS „Q-ToF Premier“ gekoppelt mit einer UPLC-Anlage „Acquity UPLC“. Die Injektionen wurden im Loop-Modus vorgenommen.

Die **Kontaktwinkel** wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Deubener am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität Clausthal aufgenommen. Die Messungen auf den Holzproben erfolgten bei einer Temperatur von 24 ± 1 °C mit 3 μL entmineralisiertem Wasser an Luft an einem Contact Angle System OCA der Firma DATAPHYSICS INSTRUMENTS. Die Bildaufnahmen wurden mit der zugehörigen Software SC20 ausgewertet. Durchschnittlich wurden 18 Einzelmesswerte aufgenommen, aus denen der Mittelwert bestimmt und eine Ausreißerbetrachtung mit Werten größer oder kleiner 2σ durchgeführt wurde. Die für Vergleichskontaktwinkel eingesetzten Materialien waren eine PTFE-Platte der Firma REICHELT CHEMIETECHNIK GMBH & CO. und Parafilm M der Firma SIGMA-ALDRICH.

Die **XPS-Spektren** wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wolfgang Maus-Friedrichs am Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien der Technischen Universität Clausthal gemessen. Als Röntgenquellen kamen eine Fisons XR3E2-324 (Al K α , 1468.6 eV) und eine SPEC RQ20/38C (Mg K α , 1253.6 eV) zum Einsatz. Der Einstrahlwinkel betrug 80 °, die Passenergie 80 eV. Die eingestrahlten Photonen deckten einen runden Bereich von mehreren Millimetern Durchmesser ab. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und einem Vakuum von $5 \cdot 10^{-4}$ bar unter Verwendung eines VSW HA100 Halbkugelanalysators. Die Bindungsenergien in den Spektren sind in eV angegeben.

REM- und REM-EDX-Aufnahmen erfolgten im Arbeitskreis von Prof. Dr. Joachim Deubner am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität Clausthal. Das dabei verwendete Gerät war ein ZEISS EVO[®]50 mit einem BRUKER AXS XFlash Detector 4010. Als Messzeit für das Atom-Mapping wurden 3 Stunden gewählt. Die Auswertungen liefen unter Zuhilfenahme der Programme SMARTSEM von ZEISS und Quantax 800 von BRUKER.

Die **Schmelzpunkte** sind nicht korrigiert und wurden mit einem PERKIN ELMER DSC6 bestimmt. Je 1 mg der zu untersuchenden Substanz wurde unter Luft in einem Aluminiumtiegel versiegelt. Ein leerer Tiegel wurde für die Referenzierung verwendet. Die Auswertung erfolgte mit der Software Pyris 2.04.

Brechungsindizes wurden mit einem Abbe Refraktometer von CARL ZEISS bestimmt. Die Werte wurden bei 23-25 °C aufgenommen und nach BECKER *et al.* korrigiert.^[113]

Die **Dünnschichtchromatogramme** wurden auf Dünnschichtaluminiumfolie 60 F254 der Firma MERCK angefertigt. Zur Detektion der Substanzen diente die Fluoreszenzlöschung im UV-Licht (254 nm).

Säulenchromatographie erfolgte auf Kieselgel 60 M (230-400 mesh) der Firma MERCK mit Laufmittelgemischen bestehend aus Chloroform, Dichlormethan, Essigsäureethylester, Hexan und Petrolether.

Die **Basidiomycetischen Untersuchungen** wurden gemäß der DIN-Norm CEN/TS 15083-1 am Burckhardt-Institut der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt. Für die Tests

wurden Probenkörper aus Kiefernholz mit den Maßen 20x20x5 mm³ verwendet. Die eingesetzten Pilze waren *Trametes versicolor* und *Coniophora puteana*.

Für das **Kühlen von Reaktionen** auf Temperaturen zwischen -20 °C bis -80 °C wurde der Kryostat Haake EK 90 der Firma PSL SYSTEMTECHNIK GMBH verwendet.

Die **Holzanbindungen** mit den Proben der Größe 15x10x0.6 mm³ wurden mit einem HEIDOLPH Synthesis 1 Liquid durchgeführt.

Die verwendeten **wasserfreien Lösungsmittel** Dichlormethan, Diethylether, Tetrahydrofuran und Toluol wurden über ein MP5 Solvent Purification System der Firma INNOVATIVE TECHNOLOGY getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt. Wasserfreies *N,N*-Dimethylformamid wurde von der Firma SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH erworben.

Alle verwendeten **Chemikalien**, deren Darstellung im Folgenden nicht beschrieben ist, wurden von den Firmen ABCR, ACROS, GELEST, SIGMA-ALDRICH oder TCI bezogen und so nicht anders angegeben ohne Aufreinigung eingesetzt. Vor Verwendung wurden Azobisisobutyronitril und Dicumylperoxid aus Ethanol umkristallisiert, Hexachlorcyclohexan wurde destilliert.

Das Trockeneis wurde mit einer SNOWPACK-Manschette der Firma MESSER UK LTD. hergestellt. Das dafür verwendete Kohlendioxid war flüssiges CO₂ in technischer Qualität der Firma WESTFALEN.

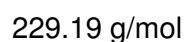
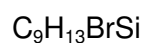
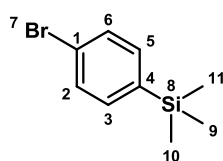
Die mit * gekennzeichneten Arbeitsvorschriften wurden unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas diente Stickstoff der Firma LINDE AG.

6.2. Silylierungen von Dibrombenzol

Allgemeine Vorschrift 1 zur Silylierung von 1,4-Dibrombenzol (**78** – **83**)*:

1,4-Dibrombenzol (**77**) wird in tr. THF (8.5 mL/g) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Es wird 1.00 Moläquivalent *n*-BuLi zugetropft und die Reaktionsmischung 1 h bei -78 °C gerührt. Im Anschluss wird 1.00 Moläquivalent des Silylchlorids zugetropft. Die Kühlung wird nach 15 min Rühren abgestellt und im Kühlbad langsam auf RT erwärmt. Bei -40 °C wird das Kühlbad entfernt. Nach Erreichen der RT wird die Reaktion mit Wasser abgebrochen und die Lösung mit 10%iger NaOH-Lsg. neutralisiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt.

6.2.1. Darstellung von (4-Bromphenyl)-trimethylsilan (**78**)



Darstellung aus 23.59 g (100.0 mmol) **77**, 42.00 mL (100.0 mmol) 2.4 M *n*-BuLi (45 min Zutropfzeit) und 14.27 mL (113.0 mmol) TMSCl (30 min Zutropfzeit) bei -78 °C ergibt 23.98 g (4-Bromphenyl)-trimethylsilan (**78**). Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (PE, 400 g Kieselgel, R_f = 0.67).

Ausbeute: 23.98 g (quant., farblose Flüssigkeit).

n_D²⁰: 1.5301.

Sdp.: 52.0 °C (1.8 mbar).

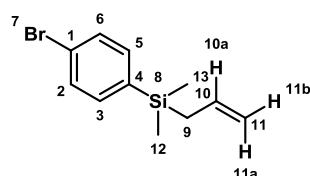
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.26 (br. s, 9 H, H_{9,10,11}), 7.36 – 7.38 (m, 2 H, H_{3,5}), 7.47 – 7.49 (m, 2 H, H_{2,6}) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = -1.2 (+, 3 C, C_{9,10,11}), 123.5 (q, 1 C, C₁), 130.8 (+, 2 C, C_{2,6}), 134.9 (+, 2 C, C_{3,5}), 139.2 (q, 1 C, C₄) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3071\text{vw}$ ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3034vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3015vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2956m ($\nu_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_3$)), 2897vw ($\nu_{\text{C-H}_2}$, ($-\text{CH}_3$)), 1904vw , 1638vw , 1574m ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1552vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1479m ($\delta_{\text{C-H}_2}$, ($-\text{CH}_3$)), 1406vw , 1376w , 1303vw , 1250s ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 1106w ($\nu_{\text{Si-C}}$ arom.), 1067s ($\nu_{\text{Ar-Br}}$), 1012m , 841s ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 807s ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 755m , 719m , 703m , 627vw , 486m cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 230 [M^+ (^{81}Br)] (22), 228 [M^+ (^{79}Br)] (19), 215 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (^{81}Br)] (93), 213 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (^{79}Br)] (94), 185, 169, 157, 149 [$\text{M}^+ - \text{Br}$] (12), 141, 128, 119 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{Br}$] (86), 105 [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_8\text{Br}$] (100), 91.

6.2.2. Darstellung von (4-Bromphenyl)-allyldimethylsilan (**79**)



$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrSi}$

254.24 g/mol

Darstellung aus 5.90 g (25.0 mmol) **77**, 15.63 mL (25.0 mmol) 1.6 M *n*-BuLi (25 min Zutropfzeit) und 4.27 mL (28.25 mmol) ADMSCI (15 min Zutropfzeit) bei -78°C ergibt 6.06 g (4-Bromphenyl)-allyldimethylsilan (**79**). Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (PE:EE = 1:1, 750 g Kieselgel, $R_f = 0.97$).

Ausbeute: 6.06 g (95% d. Th., farblose Flüssigkeit).

n_D^{20} : 1.5395.

Sdp.: 58.0°C ($3.2 \cdot 10^{-2}$ mbar).

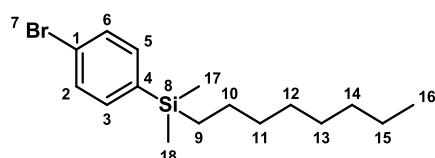
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.09$ (s, 6 H, H12,13), 1.45 (dt, $J = 8.1, 1.1$ Hz, 2 H, H9), 4.85 (ddt, $J = 16.9, 2.2, 1.5$ Hz, 1 H, H11b), 4.88 (ddt, $J = 10.1, 2.2, 1.1$, 1 H, H11a), 5.66 (ddt, $J = 16.9, 10.1, 8.1$ Hz, 1 H, H10a), 7.36 – 7.04 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, H3,5), 7.35 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, H2,6) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.3$ (+, 2 C, C12,13), 23.9 (-, 1 C, C9), 114.3 (-, 1 C, C11), 124.6 (q, 1 C, C1), 131.6 (+, 2 C, C2,6), 134.7 (+, 1 C, C10), 135.9 (+, 2 C, C3,5), 137.7 (q, 1 C, C4) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3076\text{m}$ ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3034w ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2996w , 2957s ($\nu_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2923m ($\nu_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2854w ($\nu_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1904vw , 1793vw , 1630s ($\nu_{\text{C=C}}$ allyl.), 1574s ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1553w ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1480s ($\delta_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1469w ($\delta_{\text{C-H}_2}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1419w , 1392w , 1376s , 1336vw , 1318vw , 1303vw , 1252s ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 1192m , 1158s , 1107s ($\nu_{\text{Si-C}}$ aromat.), 1068vs ($\nu_{\text{Ar-Br}}$), 1035m , 1011s , 992m , 931m , 896s ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 836vs ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 804vs ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 756s , 720 ($\delta_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_2$)) 703w , 652m , 627vw , 617vw , 574m , 487s , 455vw cm^{-1} .

LR-ESI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 284 , 256 [M^+ (^{81}Br)] (20), 213 [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$ (^{79}Br)] (14), 185 [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9$ (^{81}Br)] (29), 157 , 133 [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{Br}$] (15), 129 , 115 , 99 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$] (34), 98 , 97 .

6.2.3. Darstellung von (4-Bromphenyl)-dimethyloctylsilan (**80**)



$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{BrSi}$

327.35 g/mol

Darstellung aus 8.26 g (35.0 mmol) **77**, 14.64 mL (35.0 mmol) 2.4 M $n\text{-BuLi}$ (45 min Zutropfzeit) und 10.30 mL (35.0 mmol) DMOSCl (20 min Zutropfzeit) bei -78 °C ergibt 10.63 g (4-Brom-phenyl)-dimethyloctylsilan (**80**). Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (PE, 750 g Kieselgel, $R_f = 0.71$).

Ausbeute: 10.63 mg (93% d. Th., farblose Flüssigkeit).

n_D^{20} : 1.5064 .

Sdp.: 107.0 °C ($3.3 \cdot 10^{-2}$ mbar).

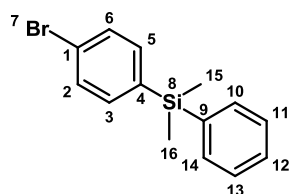
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.23$ (s, 6 H, $\text{H}_{17,18}$), $0.70 - 0.73$ (m, 2 H, H_9), 0.87 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, H_{16}), $1.20 - 1.25$ (m, 6 H, $\text{H}_{13,14,15}$), $1.27 - 1.28$ (m, 6 H, $\text{H}_{10,11,12}$), 7.35 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, $\text{H}_{3,5}$), 7.47 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, $\text{H}_{2,6}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.1$ (+, 2 C, $\text{C}_{17,18}$), 14.1 (+, 1 C, C_{16}), 15.6 (-, 1 C, C_9), 22.7 (-, 1 C, C_{15}), 23.8 (-, 1 C, C_{10}), 29.2 (-, 2 C, $\text{C}_{12,13}$), 31.9 (-, 1 C, C_{14}), 33.5 (-, 1 C, C_{11}), 123.5 (q, 1 C, C_1), 130.8 (+, 2 C, $\text{C}_{2,6}$), 135.2 (+, 2 C, $\text{C}_{3,5}$), 138.5 (q, 1 C, C_4) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3448\text{vw}$, 3070vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3034vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3014vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2956s ($\nu_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2923vs ($\nu_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2854s ($\nu_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1902vw , 1638vw , 1574m ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1552vw , ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1479m ($\delta_{\text{C-H}_2}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1467w ($\delta_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1409vw , 1376m , 1339vw , 1303vw , 1251s ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 1174vw , 1108m ($\nu_{\text{Si-C}}$ arom.), 1068s ($\nu_{\text{Ar-Br}}$), 1011m , 912vw , 839s ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 816s , 804s ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 722m ($\delta_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_2$)), 667m , 618vw , 488m cm^{-1} .

LR-ESI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 313 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (^{81}Br)] (4), 311 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (^{79}Br)] (4), 245 [$\text{M}^+ - \text{Br}$] (8), 215 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$ (^{81}Br)] (96), 213 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$ (^{79}Br)] (100), 201 [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{20}$ (^{81}Br)] (23), 199 [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{20}$ (^{79}Br)] (26), 171 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$] (8), 170 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$] (39), 133 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{18}\text{Br}$] (36), 127 , 199 [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{20}\text{Br}$] (18), 105 [$\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Br}$] (14), 91 .

6.2.4. Darstellung von (4-Bromphenyl)-dimethylphenylsilan (**81**)



$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{BrSi}$

291.26 g/mol

Darstellung aus 23.59 g (100.0 mmol) **77**, 42.00 mL (100.0 mmol) 2.4 M $n\text{-BuLi}$ (60 min Zutropfzeit) und 18.97 mL (113.0 mmol) DMPSCl (30 min Zutropfzeit) bei -78°C ergibt 30.80 g (4-Bromphenyl)-dimethylphenylsilan (**81**). Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (PE:EE = 1.1:1,800 g Kieselgel, $R_f = 0.92$).

Ausbeute: 30.80 g (quant., gelbe Flüssigkeit).

n_D^{20} : 1.5830.

Sdp.: 70.5°C ($3.2 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$).

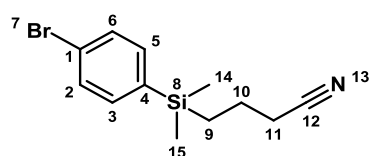
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.356$ (br. s, 6 H, H15,16), $7.08 - 7.11$ (m, 2 H, H3,5), 7.18 (d, $J = 1.9 \text{ Hz}$, 1 H, H12), $7.19 - 7.20$ (m, 2 H, H11,13), $7.30 - 7.33$ (m, 2 H, H2,6), $7.38 - 7.40$ (m, 2 H, H10,14) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.1$ (+, 2 C, C15,16), 124.5 (q, 1 C, C1), 128.7 (+, 2 C, C11,13), 129.9 (+, 1 C, C12), 131.7 (+, 2 C, C2,6), 134.8 (+, 2 C, C10,14), 163.5 (+, 2 C, C3,5), 137.6 (q, 1 C, C4), 138.1 (q, 1 C, C9) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3442\text{vw}$, 3069w ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3050w ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3013w ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2957w ($\nu_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_3$)), 2899vw ($\nu_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_3$)), 1904vw , 1738vw , 1639vw , 1571m ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1551vw ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1480m ($\delta_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_3$)), 1427m , 1410vw , 1376m , 1335vw , 1303vw , 1251s ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 1187vw , 1134vw , 1115s ($\nu_{\text{Si-C}}$ aromat.), 1067s ($\nu_{\text{Ar-Br}}$), 1010m , 834vs ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 818vs , 804vs ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 775s ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (Monosubst.)), 750w , 723s ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (Monosubst.)), 700s ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (Monosubst.)), 651w , 628vw , 492m , 474m cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 292 [M^+ (^{81}Br)] (17), 290 [M^+ (^{79}Br)] (15), 277 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (^{81}Br)] (98), 275 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (^{79}Br)] (100), 213 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ (^{81}Br)] (4), 211 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ (^{79}Br)] (4), 195 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{Br}$] (9), 181 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{Br}$] (8), 149 , 135 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$] (19), 109 , 105 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{10}\text{Br}$] (75).

6.2.5. Darstellung von (4-Bromphenyl)-3-cyanopropyldimethylsilan (**82**)



$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{BrNSi}$

282.25 g/mol

Darstellung aus 1.18 g (5.0 mmol) **77**, 2.09 mL (5.0 mmol) 2.4 M *n*-BuLi (10 min Zutropfzeit) und 0.93 mL (5.7 mmol) 3-CPDMSiCl (5 min Zutropfzeit) bei -78°C ergibt 0.86 g (4-Bromphenyl)-3-cyanopropyldimethylsilan (**82**). Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (PE mit 3% NEt_3 , 400 g Kieselgel, $R_f = 0.55$).

Ausbeute: 0.86 g (61% d. Th.).

n_D^{20} : 1.5349.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.29$ (s, 6 H, H14,15), $0.87 - 0.91$ (m, 2 H, H9), $1.60 - 1.66$ (m, 2 H, H10), 2.33 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H, H11), 7.35 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, H3,5), 7.50 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, H2,6) ppm.

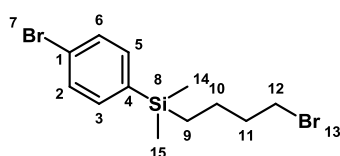
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.4$ (+, 2 C, C14,15), 15.4 (-, 1 C, C9), 20.5 (-, 1 C, C10), 20.7 (-, 1 C, C11), 119.6 (q, 1 C, C12), 124.1 (q, 1 C, C1), 131.1 (+, 2 C, C2,6), 135.1 (+, 2 C, C3,5), 136.9 (q, 1 C, C4) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3070\text{w}$ ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3052w ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3035w ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3014w ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2954vs ($\nu_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2898s ($\nu_{\text{C-H}_2}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2880s ($\nu_{\text{C-H}_2}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2802w , 2245m ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), 1908w , 1573vs ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromat.), 1552m ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromat.), 1480vs ($\delta_{\text{C-H}_2}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1454m ($\delta_{\text{C-H}_2}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1424s , 1376vs , 1345m , 1304m , 1253vs ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 1174vs , 1139s , 1108vs ($\nu_{\text{Si-C}}$ aromat.), 1067vs ($\nu_{\text{Ar-Br}}$), 1045m , 1010vs , 995s , 966m , 954m , 929w , 861vs , 836vs ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 805vs ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 775vs , 723vs ($\delta_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 703s , 667w , 636m , 628m , 489vs , 413 vs cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): $283 [\text{M}^+ (^{81}\text{Br})]$ (1), $281 [\text{M}^+ (^{79}\text{Br})]$ (1), $268 [\text{M}^+ - \text{CH}_3 (^{81}\text{Br})]$ (19), $266 [\text{M}^+ - \text{CH}_3 (^{79}\text{Br})]$ (24), $255 [\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6 (^{81}\text{Br})]$ (30), $253 [\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6 (^{79}\text{Br})]$ (25), $240 [\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{N} (^{81}\text{Br})]$ (19), $238 [\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{N} (^{79}\text{Br})]$ (23), $215 [\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{N} (^{81}\text{Br})]$ (100), $213 [\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{N} (^{79}\text{Br})]$ (97), $119 [\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{Br}]$ (10), 91.

HR-ESI-MS: ber.: 304.0133 gef.: 304.0128 $[\text{M}^+ + \text{Na}]$.

6.2.6. Darstellung von (4-Bromphenyl)-4'-brombutyldimethylsilan (**83**)



$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{Si}$
350.16 g/mol

Darstellung aus 5.90 g (25.0 mmol) **77**, 15.63 mL (25.0 mmol) 1.6 M *n*-BuLi (25 min Zutropfzeit) und 5.23 mL (28.3 mmol) 4-BrDMSCl (15 min Zutropfzeit) bei -78°C ergibt 8.20 g (4-Bromphenyl)-4'-brombutyldimethylsilan (**83**). Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (PE, 120 g Kieselgel, $R_f = 0.45$).

Ausbeute: 8.20 g (94% d. Th.).

n_D^{20} : 1.5524.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.26$ (s, 6 H, H14,15), 0.71 – 0.76 (m, 2 H, H9), 1.41 – 1.48 (m, 2 H, H10), 1.86 (tt, $J = 7.2$; 7.2 Hz, 2 H, H11), 3.39 (t, $J = 6.8$ Hz, 2 H, H12), 7.36 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, H3,5), 7.49 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, H2,6) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.2$ (+, 2 C, C14,15), 14.7 (-, 1 C, C9), 22.4 (-, 1 C, C10), 33.4 (-, 1 C, C12), 36.1 (-, 1 C, C11), 123.7 (q, 1 C, C1), 130.9 (+, 2 C, C2,6), 135.1 (+, 2 C, C3,5), 137.9 (q, 1 C, C4) ppm.

IR (KBr): $\nu = 2952\text{vw}$ ($\nu_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2827w ($\nu_{\text{C-H}_2}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2855vw ($\nu_{\text{C-H}_2}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1572w ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1551vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1479w ($\delta_{\text{C-H}_2}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1454w ($\delta_{\text{C-H}_2}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1428w , 1409w , 1375w , 1302w , 1270w , 1250w ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 1219w , 1187w , 1166w , 1106w ($\nu_{\text{Si-C}}$ arom.), 1066m ($\nu_{\text{Ar-Br}}$), 1010w , 950w , 839m ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 816m , 804m ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 776w , 760w , 721w ($\delta_{\text{C-H}}$, ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 663vw , 563vw , 488w ($\nu_{\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{-Br}}$) cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): $337 [\text{M}^+ - \text{CH}_3 (^{81}\text{Br})]$ (2), $337 [\text{M}^+ - \text{CH}_3 (2\times^{81}\text{Br})]$ (2), $335 [\text{M}^+ - \text{CH}_3 (^{79}\text{Br}, ^{81}\text{Br})]$ (18), $333 [\text{M}^+ - \text{CH}_3 (2\times^{79}\text{Br})]$ (10), 278 , 276 , $215 [\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7\text{Br} (^{81}\text{Br})]$ (100), $213 [\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7\text{Br} (^{79}\text{Br})]$ (99), 108 , 91 .

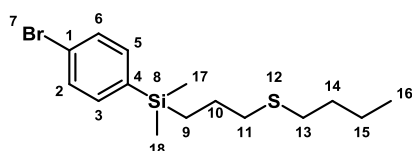
HR-EI-MS: ber.: 332.9304 gef.: 332.9310 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$].

6.3. Derivatisierung des (4-Bromphenyl)-allyldimethylsilans

*Allgemeine Vorschrift 2 zur Thiol-En-Addition am (4-Bromphenyl)-allyldimethylsilan (79) *:*

Zu einer Lösung aus (4-Bromphenyl)-allyldimethylsilan (**79**) in tr. THF (0.4 molar) werden 0.10 Moläquivalent umkristallisiertes AIBN und 1.00 Moläquivalent des Thiols gegeben und die Mischung unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden das Lösungsmittel und überschüssiges Thiol destillativ entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgearbeitet.

6.3.1. Darstellung von Butyl-3-(4-bromphenyldimethylsilyl)-propylsulfid (**138**)



$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{BrSSi}$

345.41 g/mol

Darstellung aus 143 mg (0.56 mmol) **79**, 11 mg (0.07 mmol) AIBN und 60.0 μL (0.56 mmol) *n*-Butanthiol (**137**) ergibt nach 48 h Erhitzen unter Rückfluss 160 mg Butyl-3-(4-bromphenyldimethylsilyl)-propylsulfid (**138**). Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch (PE, 30 g Kieselgel, $R_f = 0.25$).

Ausbeute: 160 mg (83% d. Th., farbloses Öl).

n_D^{20} : 1.5375.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): δ = 0.01 (s, 6 H, H17,18), 0.59 – 0.62 (m, 2 H, H9), 0.72 (t, J = 7.3 Hz, 3 H, H16), 1.20 (dq, J = 14.9, 7.5 Hz, 2 H, H15), 1.35 – 1.42 (m, 4 H, H10,14), 2.23 (t, J = 7.4 Hz, 2 H, H13), 2.28 (t, J = 7.2 Hz, 2 H, H11), 6.98 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, H2,6), 7.27 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, H3,5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6): δ = -2.9 (+, 2 C, C17,18), 14.2 (+, 1 C, C16), 15.5 (-, 1 C, C9), 22.6 (-, 1 C, C15), 24.8 (-, 1 C, C10), 32.4 (-, 1 C, C13), 32.6 (-, 1 C, C14), 36.4 (-, 1 C, C11), 124.5 (q, 1 C, C1), 131.6 (+, 2 C, C3,5), 135.9 (+, 2 C, C2,6), 138.3 (q, 1 C, C4) ppm.

IR (ATR): ν = 2954vw ($\nu_{\text{C-H}}$, (-CH₂, -CH₃)), 2927vw ($\nu_{\text{C-H}}$, (-CH₂, -CH₃)), 2871vw ($\nu_{\text{C-H}}$, (-CH₂, -CH₃)), 1572w ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1551vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1479w ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1464vw ($\delta_{\text{C-H}}$, (-CH₂, -CH₃)), 1453vw ($\delta_{\text{C-H}}$, (-CH₂, -CH₃)), 1437vw ($\delta_{\text{C-H}}$, (-CH₂, -CH₃)), 1415vw ($\delta_{\text{S-C}}$ (-S-CH₂-)), 1375w ($\delta_{\text{C-H}}$, (-CH₃)), 1337vw, 1302vw, 1248w, 1222vw, 1186vw, 1149vw, 1106vw, 1066m ($\nu_{\text{C-Br}}$, $\nu_{\text{Si-C}}$ arom.), 1010w, 976vw, 949vw, 907vw, 822m ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 776m, 721m ($\delta_{\text{C-H}}$ (-CH₂)), 693vw ($\nu_{\text{S-C}}$ (-S-CH₂-)), 661vw, 627vw, 487m, 464vw, 451vw cm^{-1} .

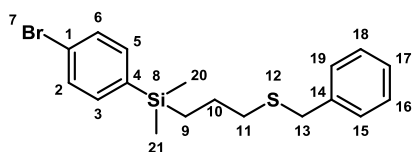
LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 345 [M^+] (9), 331 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (^{81}Br)] (71), 329 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (^{79}Br)] (49), 305, 279, 256, 215 [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}\text{S}$ (^{81}Br)] (81), 213 [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}\text{S}$ (^{79}Br)] (100), 189 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$] (47), 171 [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_8\text{Br}$] (19), 150, 131 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{10}\text{SiBr}$] (69), 117, 91.

LR-ESI-MS: ber.: 383.0 gef.: 383.0 [$\text{M}^+ + \text{Na}$, + O].

HR-ESI-MS: ber.: 383.0468 gef.: 383.0476 [$\text{M}^+ + \text{Na}$, + O (^{79}Br)].

Der Schwefel wird während der ESI-Messungen vom Sulfid zum Sulfon oxidiert.

6.3.2. Darstellung von Benzyl-3-(4-bromphenyldimethylsilyl)-propylsulfid (**142**)



$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{BrSSi}$

379.43 g/mol

Darstellung aus 300 mg (1.18 mmol) **79**, 24 mg (0.15 mmol) AIBN und 138.0 μL (1.18 mmol) Benzylthiol (**141**) ergibt nach 48 h Erhitzen 379 mg Benzyl-3-(4-bromphenyldimethylsilyl)-propylsulfid (**142**). Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch (PE, 30 g Kieselgel, R_f = 0.11).

Ausbeute: 379 mg (85% d. Th., farbloses Öl).

n_D^{20} : 1.5804.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 0.20 (s, 6 H, H_{20,21}), 0.72 – 0.75 (m, 2 H, H₉), 1.40 – 1.45 (m, 2 H, H₁₀), 2.36 (t, J = 7.3 Hz, 2 H, H₁₁), 3.65 (s, 2 H, H₁₃), 7.19 – 7.23 (m, 1 H, H₁₇), 7.23 – 7.26 (m, 2 H, H_{15,19}), 7.27 – 7.30 (m, 2 H, H_{16,18}), 7.41 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H_{3,5}), 7.55 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H_{2,6}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, C_6D_6): δ = -3.3 (+, 2 C, C_{20,21}), 14.4 (-, 1 C, C₉), 23.4 (-, 1 C, C₁₀), 34.2 (-, 1 C, C₁₁), 35.1 (-, 1 C, C₁₃), 123.0 (q, 1 C, C₁), 126.6 (+, 1 C, C₁₇), 128.2 (+, 2 C, C_{16,18}), 128.7 (+, 2 C, C_{15,19}), 130.6 (+, 2 C, C_{2,6}), 135.4 (+, 2 C, C_{3,5}), 137.9 (q, 1 C, C₄), 138.8 (q, 1 C, C₁₄) ppm.

IR (ATR): ν = 3061vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3026vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2951vw ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₂, -CH₃)), 2912vw ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₂, -CH₃)), 1571w ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1550vw ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1493w ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1479w ($\delta_{\text{C-H}_2}$ (-CH₂, -CH₃)), 1452w ($\delta_{\text{C-H}}$ (-CH₂)), 1413w ($\delta_{\text{S-C}}$ (-S-CH₂-)), 1375w, 1336vw, 1303vw, 1249w, 1198vw, 1153vw, 1106w, 1066m ($\nu_{\text{C-Br}}$, $\nu_{\text{Si-C}}$ aromat.), 1028w, 1010w, 977w, 951vw, 824m ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 804m, 777m ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (Monosubst.)), 721m ($\delta_{\text{C-H}}$ (-CH₂)), 698m ($\nu_{\text{S-C}}$ (-S-CH₂-), $\delta_{\text{Ar-H}}$ (Monosubst.)), 627w, 564vw, 488w cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 365 [M^+ (^{81}Br)] (7), 363 [M^+ (^{79}Br)] (5), 223 [M^+ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$] (6), 215 [M^+ - $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{S}$ (^{81}Br)] (19), 213 [M^+ - $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{S}$ (^{79}Br)] (23), 164 [M^+ - $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrSi}$] (3), 130 [M^+ - $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Br}$] (15), 119, 117 [M^+ - $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{BrS}$] (10).

LR-ESI-MS: ber.: 419.0 gef.: 419.0 [M^+ + Na, + O (^{81}Br)].

HR-ESI-MS: ber.: 417.0314 gef.: 417.0320 [M^+ + Na, + O (^{79}Br)].

Der Schwefel wird im Rahmen der ESI-Messung vom Sulfid zum Sulfon oxidiert.

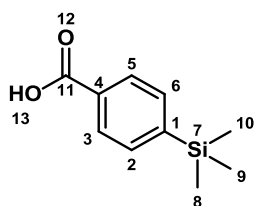
6.4. Carboxylierung der (4-Bromphenyl)-silane

Allgemeine Vorschrift 3 zur Carboxylierung der (4-Bromphenyl)-silane (84 – 89):*

Das Silan wird in tr. THF (10.8 mL/g) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Es wird *n*-BuLi lang-sam zugetropft, dann der Kryostat abgeschaltet und die Reaktionsmischung 1 h im Kältebad gerührt. Im Anschluss wird Trockeneis im Stickstoffstrom in die Reaktionsmischung gegeben

und unter Rühren auf RT erwärmt. Die Reaktion wird mit Wasser abgebrochen und die Lösung mit 10%iger HCl auf pH 6 angesäuert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt.

6.4.1. Darstellung von 4-Trimethylsilylbenzoesäure (**84**)



C₁₀H₁₄O₂Si

194.30 g/mol

Darstellung aus 22.13 g (96.6 mmol) **78**, 40.24 mL (96.6 mmol) 2.4 M *n*-BuLi (60 min Zutropfzeit) und CO₂ bei -78 °C ergibt 20.32 g 4-Trimethylsilylbenzoesäure (**84**). Keine weitere Aufreinigung.

Ausbeute: 20.32 g (quant., weißer Feststoff).

Smp.: 105.8 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 0.25 (s, 9 H, H_{8,9,10}), 7.63 – 7.64 (m, 2 H, H_{2,6}), 7.91 – 7.92 (m, 2 H, H_{3,5}), 12.89 (br. s, 1 H, H₁₃) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ = -1.4 (+, 3 C, C_{8,9,10}), 128.3 (+, 2 C, C_{3,5}), 131.1 (q, 1 C, C₄), 133.3 (+, 2 C, C_{2,6}), 145.8 (q, 1 C, C₁), 167.4 (q, 1 C, C₁₁) ppm.

IR (KBr): ν = 2955vs (ν_{O-H} (H-Brücken)), 2667vs, 2544vs, 2094s, 1940s, 1878s, 1816s, 1692vs (ν_{Ar-C=O}), 1597vs (ν_{C=C} aromat.), 1553s (ν_{C=C} aromat.), 1499vs (ν_{C=C} aromat.), 1420vs, 1388vs, 1355vs, 1315vs, 1293vs, 1253s (δ_{SiC-H3}), 1187vs, 1133s, 1095vs (ν_{Si-C} aromat.), 1019s, 944vs (δ_{O-H} (H-Brücken)), 844vs (δ_{Ar-H} (1,4-Disubst.)), 808vs (δ_{SiC-H3}), 742vs, 699vs, 628s, 540vs, 474vs cm⁻¹.

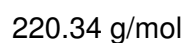
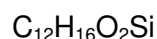
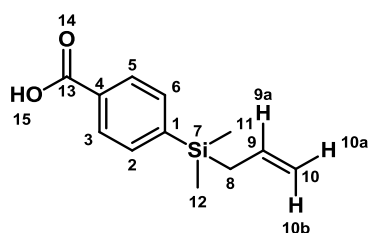
LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 195 [M⁺ +H] (2), 194 [M⁺] (9), 180, 179 [M⁺ - CH₃] (100), 177 [M⁺ - HO] (<1), 149 [M⁺ - CHO₂] (2), 134 [M⁺ - C₂H₄O₂] (2), 133 [M⁺ - C₉H₁₀O] (6), 119 [M⁺ - C₃H₇O₂] (3), 105, 91.

LR-ESI-MS: ber.: 217.3 gef.: 217.1 [M⁺ + Na].

Darstellung aus 7.83 g (34.2 mmol) **78**, 14.29 mL (34.2 mmol) 2.4 M *n*-BuLi (25 min Zutropfzeit) und CO₂ bei -78 °C ergibt 4.05 g 4-Trimethylsilylbenzoesäure (**84**).

Ausbeute: 4.05 g (61% d. Th. nach Umkristallisieren).

6.4.2. Darstellung von 4-Allyldimethylsilylbenzoesäure (**85**)



Darstellung aus 6.96 g (27.3 mmol) **79**, 14.41 mL (27.3 mmol) 2.4 M *n*-BuLi (20 min Zutropfzeit) und CO₂ bei -78 °C ergibt 5.97 g 4-Allyldimethylsilylbenzoesäure (**85**). Keine weitere Aufreinigung.

Ausbeute: 5.97 g (99% d. Th., weißer wachsartiger Feststoff).

Smp.: 261.2 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 0.24 – 0.27 (s, 6 H, H11,12), 1.77 (dt, J = 8.1, 1.1 Hz, 2 H, H8), 4.81 (ddt, J = 10.2, 2.2, 1.1 Hz, 1 H, H10a), 4.82 (ddt, J = 16.9, 2.2, 1.1 Hz, 1 H, H10b), 5.72 (ddt, J = 16.9, 10.2, 8.1 Hz, 1 H, H9a), 7.61 – 7.63 (m, 2 H, H2,6), 7.91 – 7.93 (m, 2 H, H3,5), 12.96 (br. s, 1 H, H15) ppm.

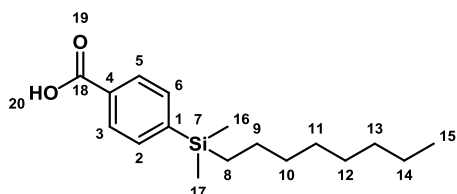
¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ = -3.6 (+, 2 C, C11,12), 22.7 (-, 1 C, C8), 113.7 (-, 1 C, C10), 128.3 (+, 2 C, C3,5), 132.0 (q, 1 C, C4), 133.5 (+, 2 C, C2,6), 134.3 (+, 1 C, C9), 143.7 (q, 1 C, C1), 167.8 (q, 1 C, C13) ppm.

IR (KBr): ν = 3074vs ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2959vs ($\nu_{\text{O-H}}$ (H-Brücken)), 2884vs, 2668vs, 2548vs, 2049w, 1986w, 1926w, 1898w, 1806m, 1689vs ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1628vs ($\nu_{\text{C=C}}$ allyl.), 1600vs ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1555s ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1500vs ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1420vs, 1389vs, 1347m, 1325vs, 1298vs, 1249s ($\delta_{\text{SiC-H3}}$), 1189s, 1145s, 1098vs ($\nu_{\text{Si-C}}$ aromat.), 1035m, 1021m, 997s, 947vs ($\delta_{\text{O-H}}$ (H-Brücken)), 931s, 892vs ($\delta_{\text{SiC-H3}}$), 841vs ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 821vs, 803vs ($\delta_{\text{SiC-H3}}$), 749vs, 737vs, 703vs, 653vs, 574s, 541s, 484s, 474s, 411vw cm⁻¹.

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 220 [M^+] (3), 205 [$M^+ - CH_3$] (1), 180, 179 [$M^+ - C_3H_5$] (100), 133 [$M^+ - C_4H_6O_2$] (6), 120 [$M^+ - C_5H_{12}Si$] (4), 119 [$M^+ - C_5H_9O_2$] (5), 105, 91.

HR-EI-MS: ber.: 220.0920 gef.: 220.0920 [M^+].

6.4.3. Darstellung von 4-Dimethyloctylsilylbenzoesäure (86)



$C_{17}H_{28}O_2Si$

292.49 g/mol

Darstellung aus 5.36 g (16.4 mmol) **80**, 6.85 mL (16.4 mmol) 2.4 M *n*-BuLi (15 min Zutropfzeit) und CO_2 bei $-78^\circ C$ ergibt 4.71 g 4-Dimethyloctylsilylbenzoesäure (**86**). Keine weitere Aufreinigung.

Ausbeute: 4.71 g (98% d. Th., weißer wachsartiger Feststoff).

Smp.: $155.4^\circ C$.

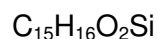
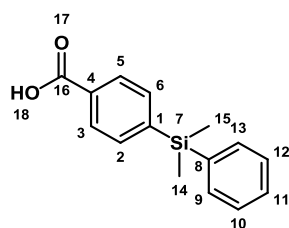
1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 0.24 (s, 6 H, H16,17), 0.71 – 0.73 (m, 2 H, H8), 0.81 – 0.83 (m, 3 H, H15), 1.18 – 1.24 (m, 12 H, H9, 10, 11, 12, 13, 14), 7.60 – 7.61 (m, 2 H, H2,6), 7.90 – 7.91 (m, 2 H, H3,5), 12.95 (br. s, 1 H, H20) ppm.

^{13}C -NMR (151 MHz, $DMSO-d_6$): δ = -3.4 (+, 3 C, C16,17), 13.9 (+, 1 C, C15), 14.8 (-, 1 C, C8), 22.0 (-, 1 C, C14), 23.2 (-, 1 C, C9), 28.5 (-, 2 C, C11,12), 31.2 (-, 1 C, C13), 32.7 (-, 1 C, C10), 128.2 (+, 2 C, C3,5), 131.3 (q, 1 C, C4), 133.5 (+, 2 C, C2,6), 144.9 (q, 1 C, C1), 167.5 (q, 1 C, C18) ppm.

IR (KBr): ν = 2918vs (ν_{O-H} (H-Brücken)), 2663vs, 2543vs, 2088s, 1938s, 1815s, 1687vs ($\nu_{Ar-C=O}$), 1598vs ($\nu_{C=C}$ arom.), 1554s ($\nu_{C=C}$ arom.), 1500vs ($\nu_{C=C}$ arom.), 1468vs (δ_{C-H2} , (-CH₂, -CH₃)), 1417vs, 1388vs, 1354vs, 1316vs, 1289vs, 1253vs ($\delta_{Si-C-H3}$), 1189vs, 1133s, 1111vs, 1096vs (ν_{Si-C} arom.), 1042s, 1020s, 1004s, 984s, 947vs (δ_{O-H} (H-Brücken)), 907vs, 838vs (δ_{Ar-H} (1,4-Disubst.)), 805vs ($\delta_{Si-C-H3}$), 785vs, 756vs, 731s, 708vs, 665s, 640m, 541s, 475s cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 277 [$M^+ - CH_3$] (3), 179 [$M^+ - C_8H_{17}$] (100), 178, 165 [$M^+ - C_9H_{20}$] (16), 133 [$M^+ - C_9H_{18}O_2$] (4), 127, 117 [$M^+ - C_{10}H_{21}O_2$] (4), 105.

HR-EI-MS: ber.: 292.1859 gef.: 292.1861 [M^+].

6.4.4. Darstellung von 4-Dimethylphenylsilylbenzoesäure (**87**)

256.37 g/mol

Darstellung aus 8.74 g (30.0 mmol) **81**, 12.51 mL (30.0 mmol) 2.4 M *n*-BuLi (30 min Zutropfzeit) und CO₂ bei -78 °C ergibt 7.80 g 4-Allyldimethylsilylbenzoesäure (**87**). Keine weitere Aufreinigung.

Ausbeute: 7.80 g (quant., weißer Feststoff)

Smp.: 175.1 °C.

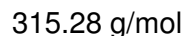
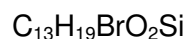
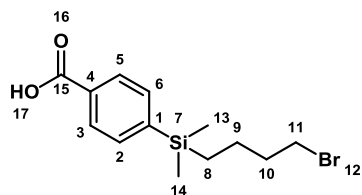
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.59 – 0.60 (m, 6 H, H14,15), 7.37 – 7.39 (m, 3 H, H10,11,12), 7.51 – 7.53 (m, 2 H, H9,13), 7.62 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H2,6), 8.07 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H3,5), 10.14 (br. s, 1 H, H18) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = -2.61 (+, 2 C, C14,15), 127.9 (+, 2 C, C10,12), 129.1 (+, 2 C, C3,5), 129.4 (+, 1 C, C11), 130.1 (q, 1 C, C4), 134.1 (+, 2 C, C9,13), 134.2 (+, 2 C, C2,6), 137.2 (q, 1 C, C8), 145.6 (q, 1 C, C1), 172.5 (q, 1 C, C16) ppm.

IR (KBr): ν = 3067m ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3051m ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2998m, 2958s($\nu_{\text{O-H}}$ (H-Brücken)), 2669m, 2552m, 2091vw, 1952w, 1885w, 1818w, 1682vs ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1597m ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1554m ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1535w ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1499vs ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1486m ($\delta_{\text{C-H2}}$, (-CH₂, -CH₃)), 1427vs, 1388vs, 1316s, 1298vs, 1249vs ($\delta_{\text{SiC-H3}}$), 1188m, 1159w, 1135w, 1114s ($\nu_{\text{Si-C}}$ aromat.), 1094vs ($\nu_{\text{Si-C}}$ aromat.), 1019m, 997w, 945w ($\delta_{\text{O-H}}$ (H-Brücken)), 834vs ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 821vs, 805vs ($\delta_{\text{SiC-H3}}$), 783s ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (Monosubst.)), 759vs, 741s, 728s, 700vs ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (Monosubst.)), 651m, 544m, 494m, 480m, 466m cm⁻¹.

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 256 [M^+] (9), 241 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (100), 197 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$] (5), 179 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$] (9), 165, 133 [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$] (8), 119, 105 [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2$] (8), 91.

6.4.5. Darstellung von 4-(4'-Brombutyl)-dimethylsilylbenzoesäure (**89**)



Darstellung aus 8.18 g (23.4 mmol) **83**, 14.61 mL (23.4 mmol) 1.6 M *n*-BuLi (15 min Zutropfzeit) und CO₂ bei -78 °C ergibt 6.52 g 4-(4'-Brombutyl)-dimethylsilylbenzoesäure (**89**). Keine weitere Aufreinigung

Ausbeute: 6.52 g (89% d. Th., hochviskoses Öl)

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 0.26 (s, 6 H, H13,14), 0.72 – 0.79 (m, 2 H, H8), 1.35 – 1.42 (m, 2 H, H9), 1.79 (quin, J = 7.1 Hz, 2 H, H10), 3.50 (t, J = 6.7 Hz, 2 H, H11), 7.63 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H2,6), 7.91 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H3,5), 12.91 (br. s, 1 H, H17) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ = -3.3 (+, 2 C, C13,14), 13.8 (-, 1 C, C8), 21.8 (-, 1 C, C9), 34.7 (-, 1 C, C11), 35.6 (-, 1 C, C10), 128.2 (+, 2 C, C3,5), 131.1 (q, 1 C, C4), 133.6 (+, 2 C, C2,6), 144.8 (q, 1 C, C1), 167.4 (q, 1 C, C15) ppm.

IR (KBr): ν = 2955w ($\nu_{\text{C-H}}$, (-CH₂, -CH₃)), 2927w ($\nu_{\text{C-H}}$, (-CH₂, -CH₃)), 2670vw, 2541vw, 1686s ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1598w ($\nu_{\text{C=C arom.}}$), 1553w ($\nu_{\text{C=C arom.}}$), 1499w ($\nu_{\text{C=C arom.}}$), 1414m, 1356w, 1315w, 1287m, 1249m ($\delta_{\text{SiC-H3}}$), 1219w, 1189w, 1133w, 1094m ($\nu_{\text{Si-C arom.}}$), 1050vw, 1019w, 993vw, 948w, 835m ($\delta_{\text{Ar-H (1,4-Disubst.)}}$), 803m ($\delta_{\text{SiC-H3}}$), 753m, 701m ($\delta_{\text{C-H}}$, (-CH₂, -CH₃)), 666vw, 645vw, 544w ($\nu_{\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{-Br}}$), 476w cm⁻¹.

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 314 [M^+ (⁷⁹Br)] (1), 301 [M^+ - CH₃ (⁸¹Br)] (7), 301 [M^+ - CH₃ (⁸¹Br)] (6), 299 [M^+ - CH₃ (⁷⁹Br)] (7), 260, 258, 245, 243, 179 [M^+ - C₄H₈Br] (100), 133 [M^+ - C₅H₁₀BrO₂Si] (8), 91.

LR-ESI-MS: ber.: 337.0 gef.: 337.0 [M^+ + Na].

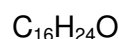
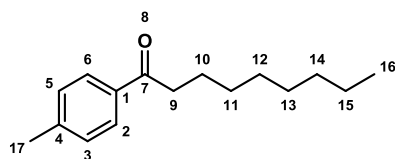
HR-ESI-MS: ber.: 337.0235 gef.: 337.0235 [M^+ + Na].

6.5. Darstellung der *n*-Octyl-arylketone

Allgemeine Vorschrift 4 zur Acylierung von Aromaten in Anlehnung an eine Vorschrift von GRAY et al.^[119] *:

1.00 Moläquivalent Nonanoylchlorid (**102**) wird unter Stickstoff langsam zu einer auf -10 °C gekühlten Mischung aus 2.00 Moläquivalenten AlCl₃ und 2.00-4.00 Moläquivalenten der aromatischen Komponente getropft. Das Gemisch wird für 1 h bei 2 °C gerührt und im Anschluss für 2 h bei 80 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und in 10%ige HCl gegossen. Die wässrige Phase wird mit CHCl₃ extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingeeengt.

6.5.1. Darstellung von *n*-Octyl-*p*-tolylketon (**103**)



232.36 g/mol

Darstellung aus 2.33 mL (12.9 mmol) **102**, 3.44 g (25.8 mmol) AlCl₃ und 2.73 mL (25.8 mmol) tr. Tol (**101**) ergibt 2.49 g *n*-Octyl-*p*-tolylketon (**103**). Das Rohprodukt wird durch Sublimation (2.8 · 10⁻² mbar, 90 °C) gereinigt.

Ausbeute: 2.49 g (83% d. Th., weißer Feststoff).

Smp.: 32.7 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 0.85 (t, J = 7.1 Hz, 3 H, H16), 1.18 – 1.34 (m, 10 H, H11,12,13,14,15), 1.58 (quin, J = 7.3 Hz, 2 H, H10), 2.36 (s, 3 H, H17), 2.95 (t, J = 7.4 Hz, 2 H, H9), 7.31 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H2,6), 7.85 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H3,5) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 14.0 (+, 1 C, C16), 21.1 (+, 1 C, C17), 22.0 (-, 1 C, C15), 23.9 (-, 1 C, C10), 28.6 (-, 1 C, C12), 28.7 (-, 1 C, C13), 28.9 (-, 1 C, C11), 31.2 (-, 1 C, C14), 37.7 (-, 1 C, C9), 127.9 (+, 2 C, C3,5), 129.2 (+, 2 C, C2,6), 134.2 (q, 1 C, C1), 143.2 (q, 1 C, C4), 199.5 (q, 1 C, C7) ppm.

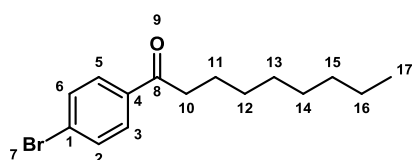
IR (ATR): $\nu = 2965\text{w}$ ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₃)), 2916m ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₂, -CH₃)), 2851w ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₂, -CH₃)), 1673s ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1638vw , 1606m ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1574vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1465w ($\delta_{\text{C-H}}$ (-CH₂, -CH₃)), 1406w ($\delta_{\text{C-H}}$ (-CH₂, -CH₃)), 1374w (s $\delta_{\text{C-H}}$ (-CH₃)), 1338w (s $\delta_{\text{C-H}}$ (-CH₃)), 1302w , 1288vw , 1264w , 1226m , 1194w , 1184m , 1121vw , 1109vw , 1027w , 995w , 969w , 889vw , 822m ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 792w , 763w , 753w , 722w ($\delta_{\text{C-H}}$ (-CH₂)), 598vw , 576w , 510vw , 457w cm⁻¹.

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 232 [M^+] (5), 217 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (2), 147 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$] (8), 134 [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14}$] (90), 119 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$] (100), 91 [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}$] (30).

LR-ESI-MS: ber.: 255.2 gef.: 255.1 [$\text{M}^+ + \text{Na}$], 487.3 [$2\text{M}^+ + \text{Na}$].

HR-ESI-MS: ber.: 233.1900 gef.: 233.1905 [$\text{M}^+ + \text{H}$], 255.1731 [$\text{M}^+ + \text{Na}$].

6.5.2. Darstellung von *n*-Octyl-*p*-bromphenylketon (106)



$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BrO}$
297.23 g/mol

Darstellung aus 0.14 mL (0.8 mmol) **102**, 0.20 g (1.5 mmol) AlCl_3 und 0.33 mL (3.2 mmol) Brombenzol (**107**) ergibt 0.19 g Bromphenyl-*n*-octyl-keton (**106**). Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (CHCl_3 :Hexan = 1:1, 50 g Kieselgel, $R_f = 0.51$) aufgearbeitet.

Ausbeute: 0.19 g (84% d. Th., weißer Feststoff).

Smp.: 66.4 °C.

¹H-NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 0.85$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H, H17), 1.20 – 1.33 (m, 10 H, H12,13,14,15,16), 1.58 (quin, $J = 7.2$ Hz, 2 H, H11), 2.98 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H, H10), 7.72 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, H2,6), 7.88 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, H3,5) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 14.3$ (+, 1 C, C17), 22.0 (-, 1 C, C16), 23.7 (-, 1 C, C11), 28.6 (-, 2 C, C13,14), 28.8 (-, 1 C, C12), 31.2 (-, 1 C, C15), 37.9 (-, 1 C, C10), 129.9 (+, 2 C, C3,5), 131.7 (+, 2 C, C2,6), 127.0 (q, 1 C, C1), 135.7 (q, 1 C, C4), 199.2 (q, 1 C, C8) ppm.

IR (ATR): $\nu = 2951\text{w}$ ($\nu_{\text{C-H}}$, $-\text{CH}_3$), 2918m ($\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2868w ($\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2850w ($\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1673s ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1636m , 1583m ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1567m ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1484w ($\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1466w ($\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1434vw ($\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1405m , 1396m , 1373w ($\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_3$)), 1339w ($\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_3$)), 1326vw , 1306w , 1261w , 1223m , 1192m , 1180w , 1122vw , 1102vw , 1070m ($\delta_{\text{C-Br}}$), 1026w , 1008m , 993w , 971m , 912w , 891vw , 868m , 829m ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 793m , 754w , 730w , 722w ($\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$)), 691m , 626vw , 565w , 514w , 487w , 467w , 454w cm^{-1} .

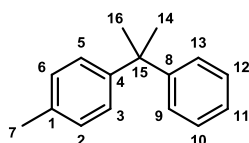
LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): $297 [\text{M}^+ (^{81}\text{Br})]$ (2), $295 [\text{M}^+ (^{79}\text{Br})]$ (1), $278 [\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}]$ (1), $217 [\text{M}^+ - \text{Br}]$ (1), $200 [\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15} (^{81}\text{Br})]$ (100), $198 [\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15} (^{79}\text{Br})]$ (99), $185 [\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17} (^{81}\text{Br})]$ (75), $183 [\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17} (^{79}\text{Br})]$ (88), $157 [\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{17}\text{O} (^{81}\text{Br})]$ (24), $155 [\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{17}\text{O} (^{79}\text{Br})]$ (28), $132 [\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{14}\text{Br}]$ (26), 104, 97.

6.6. Bismethylierung der Arylketone

*Allgemeine Vorschrift 5 zur Bismethylierung der Arylketone (90, 103, 106) in Anlehnung an Vorschriften von EASTHAM und BUTLER sowie ISHII und SAKAGUCHI^[104, 114] *:*

In einem Reaktionsdruckgefäß werden zu einer Mischung von 1.00 Moläquivalent des Ketons und 0.02 Moläquivalent Benzoesäure in tr. Tol (0.714 molar) unter Stickstoffatmosphäre in der Glovebox 2.80 Moläquivalente AlMe_3 getropft und alles für 65 h bei 130°C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Reaktion durch vorsichtiges Tropfen der Lösung in Wasser abgebrochen. Der Feststoffanteil der weißen Suspension wird vorsichtig in konz. HCl aufgelöst und die Mischung mit Et_2O versetzt. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Die Mischung wird daraufhin entweder unter Sauerstoffatmosphäre (1 bar) mit 10.0 mol-% *N*-Hydroxyphthalimid und 0.5 mol-% $\text{Co}(\text{OAc})_2$ in HOAc für 24 h bei RT gerührt oder mit 0.22 Moläquivalent Br_2 in CHCl_3 (2 molar) versetzt und für 2 h bei RT gerührt. Das Rohprodukt wird abschließend säulenchromatographisch aufgearbeitet.

6.6.1. Darstellung von 4-(2-Cumyl)-toluol (91) und 2-(4-Tolyl)-styrol (92)


 $C_{16}H_{18}$

210.31 g/mol

Darstellung aus 5.01 g (25.5 mmol) **90**, 53.00 mg (0.4 mmol) Benzoesäure und 7.06 mL (71.5 mmol) $AlMe_3$ in 35.70 mL tr. Tol. Die Umsetzung der Rohproduktmischung erfolgt mit 0.41 g (2.5 mmol) *N*-Hydroxyphthalimid und 22.00 mg (0.1 mmol) $Co(OAc)_2$ in 42.30 mL HOAc. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (PE:EE = 10:1, 30 g Kieselgel) ergibt 4.25 g 4-(2-Cumyl)-toluol (**91**).

Ausbeute: 4.25 mg (85% d. Th., farblose Flüssigkeit).

n_D^{20} : 1.5628.

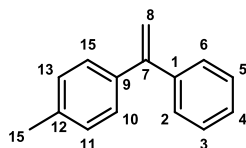
1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 1.61 (s, 6 H, H14,16), 2.24 (s, 3 H, H7), 7.06 – 7.09 (m, 4 H, H2,3,5,6), 7.12 – 7.16 (m, 1 H, H11), 7.19 – 7.20 (m, 2 H, H10,12), 7.24 – 7.27 (m, 2 H, H9,13) ppm.

^{13}C -NMR (151 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 20.4 (+, 1 C, C7), 30.4 (+, 2 C, C14,16), 42.1 (q, 1 C, C15), 125.4 (+, 1 C, C11), 126.3 (+, 2 C, C3,5), 126.4 (+, 2 C, C10,12), 127.9 (+, 2 C, C9,13), 128.5 (+, 2 C, C2,6), 134.4 (q, 1 C, C1), 147.2 (q, 1 C, C4), 150.4 (q, 1 C, C8) ppm.

IR (ATR): ν = 3084vw (ν_{Ar-H}), 3056vw (ν_{Ar-H}), 3021vw (ν_{Ar-H}), 2965w (ν_{C-H} (–CH₃)), 2921vw (ν_{C-H} (–CH₃)), 2868vw (ν_{C-H} (–CH₃)), 1599vw ($\nu_{C=C}$ arom.), 1510w ($\nu_{C=C}$ arom.), 1493w ($\nu_{C=C}$ arom.), 1461w (δ_{C-H} (–CH₃)), 1445w (δ_{C-H} (–CH₃)), 1383w (s δ_{C-H} (–CH₃)), 1362w (s δ_{C-H} (–CH₃)), 1236vw, 1189w, 1111vw, 1087w, 1072w, 1030w, 1020w, 816w (δ_{Ar-H} (1,4-Disubst.)), 771w (δ_{Ar-H} (Monosubst.)), 760w, 722w, 699m (δ_{Ar-H} (Monosubst.)), 576w, 557w, 540vw cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 210 [M^+] (5), 196, 195 [$M^+ - CH_3$] (100), 194, 180 [$M^+ - C_2H_6$] (5), 167, 165 [$M^+ - C_3H_9$] (5), 133 [$M^+ - C_6H_5$] (3), 103 [$M^+ - C_8H_{11}$] (4), 91 [$M^+ - C_9H_{11}$] (2), 77 [$M^+ - C_{10}H_{13}$] (2), 51.

HR-EI-MS: ber.: 210.1409 gef.: 210.1406 [M^+].

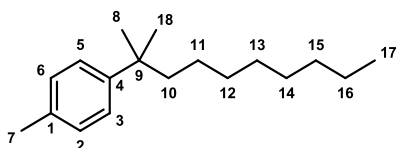
 $C_{15}H_{14}$

194.27 g/mol

Darstellung aus 0.93 g (4.8 mmol) **90**, 9.87 mg (81.0 μ mol) Benzoessäure und 1.32 mL (13.3 mmol) $AlMe_3$ in 6.66 mL tr. Tol. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (PE, 110 g Kieselgel, $R_f = 0.44$) der Rohproduktmischung liefert 96.40 mg 2-(4-Tolyl)-styrol (**92**).

Ausbeute: 96.40 mg (12% d. Th., farblose Flüssigkeit).

6.6.2. Darstellung von 4-(2-Methyldec-2-yl)-toluol (**104**) und 4-(2-Methyldec-2-yl)-benzaldehyd (**105**)

 $C_{18}H_{30}$

246.43 g/mol

Darstellung aus 3.16 g (13.6 mmol) **103**, 28.00 mg (0.2 mmol) Benzoessäure und 3.77 mL (38.1 mmol) $AlMe_3$ in 19.07 mL tr. Tol. Die Umsetzung der Rohproduktmischung erfolgt mit 0.41 g (2.5 mmol) *N*-Hydroxyphthalimid und 5.18 mg (29.0 μ mol) $Co(OAc)_2$ in 14.64 mL Essigsäure. Die Reinigung mittels Säulenchromatographie ($CHCl_3$, 130 g Kieselgel, $R_f = 0.88$) ergibt 1.57 g 4-(2-Methyldec-2-yl)-toluol (**104**) und 20.4 mg 4-(2-Methyl-decan-2-yl)-benzaldehyd (**105**).

Ausbeute: 1.57 g (47% d. Th.; farblose Flüssigkeit).

n_D^{20} : 1.4882.

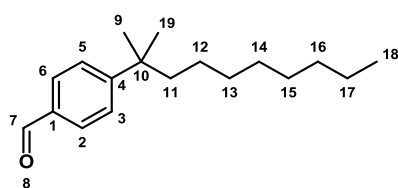
1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 0.83 (t, J = 7.2 Hz, 1 H, H17), 0.95 – 0.99 (m, 2 H, H11), 1.12 – 1.25 (m, 16 H, H8,12,13,14,15,16,18), 1.51 – 1.54 (m, 2 H, H10), 2.25 (s, 3 H, H7), 7.08 (d, J = 8.5 Hz, 2 H, H3,5), 7.19 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H2,6) ppm.

^{13}C -NMR (151 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 13.9 (+, 1 C, C17), 20.4 (+, 1 C, C7), 22.0 (-, 1 C, C16), 24.2 (-, 1 C, C11), 28.6 (-, 1 C, C13 oder C14), 28.8 (+, 2 C, C8,18), 28.9 (-, 1 C, C13 oder C14), 29.7 (-, 1 C, C12), 31.2 (-, 1 C, C15), 36.9 (q, 1 C, C9), 43.9 (-, 1 C, C10), 125.4 (+, 2 C, C2,6), 128.5 (+, 2 C, C3,5), 134.0 (q, 1 C, C1), 146.0 (q, 1 C, C4) ppm.

IR (ATR): $\nu = 3092\text{vw}$ ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3054vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3022vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2956w ($\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2924m ($\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2853w ($\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1515vw ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1464vw ($\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1384vw (s $\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1377vw (s $\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_3$)), 1362vw (s $\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_3$)), 1313vw , 1192vw , 1119vw , 1092vw , 1038vw , 1019vw , 814m ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 782vw , 758vw , 721vw ($\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$)), 705w , 566w , 524vw , 497vw cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 20eV); m/z (%): 246 [M^+] (8), 159 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{15}$] (10), 134 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$] (100), 98.

HR-EI-MS: ber.: 246.2349 gef.: 246.2348 [M^+].



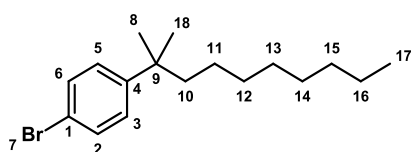
$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}$

260.41 g/mol

Ausbeute: 20.40 mg (1% d. Th.; farblose Flüssigkeit).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 0.81$ (t, $J = 6.9$ Hz, 1 H, H18), $0.91 - 1.00$ (m, 2 H, H12), $1.09 - 1.31$ (m, 16 H, H9,13,14,15,16,17,19), $1.57 - 1.63$ (m, 2 H, H11), 7.56 (d, $J = 7.9$ Hz, 2 H, H3,5), 7.84 (d, $J = 7.9$ Hz, 2 H, H2,6), 9.96 (s, 1 H, H7) ppm.

6.6.3. Darstellung von 4-(2-Methyldec-2-yl)-brombenzol (106)



$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{Br}$

311.30 g/mol

Darstellung aus 2.21 g (7.4 mmol) **106**, 15.00 mg (127.0 μmol) Benzoesäure und 2.06 mL (20.9 mmol) AlMe_3 in 10.43 mL tr. Tol. Die Umsetzung der Rohproduktmischung erfolgt mit 0.6 mL (1.2 mmol) Br_2 in 2.8 mL CHCl_3 . Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (PE, 130 g Kieselgel, $R_f = 0.76$) und ergibt 1.54 g 4-(2-Methyldec-2-yl)-brombenzol (**108**).

Ausbeute: 1.54 g (67% d. Th.; farblose Flüssigkeit).

n_D^{20} : 1.5121.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 0.82$ (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H, H17), $0.92 - 0.99$ (m, 2 H, H11), $1.11 - 1.25$ (m, 16 H, H8,12,13,14,15,16,18), $1.51 - 1.55$ (m, 2 H, H10), 7.27 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, H3,5), 7.45 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, H2,6) ppm.

^{13}C -NMR (151 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 13.9 (+, 1 C, C17), 22.0 (-, 1 C, C16), 24.1 (-, 1 C, C11), 28.5 (+, 2 C, C8,18), 28.6 (-, 1 C, C14), 28.8 (-, 1 C, C13), 29.6 (-, 1 C, C12), 31.2 (-, 1 C, C15), 37.2 (q, 1 C, C9), 43.6 (-, 1 C, C10), 118.4 (q, 1 C, C1), 128.0 (+, 2 C, C3,5), 130.7 (+, 2 C, C2,6), 148.6 (q, 1 C, C4) ppm.

IR (ATR): ν = 2957w ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₂, -CH₃)), 2925m ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₂, -CH₃)), 2852w ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₂, -CH₃)), 1488w ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1466w ($\delta_{\text{C-H}}$ (-CH₂, -CH₃)), 1396vw, 1386vw (s $\delta_{\text{C-H}}$ (-CH₂, -CH₃)), 1378vw (s $\delta_{\text{C-H}}$ (-CH₃)), 1364vw (s $\delta_{\text{C-H}}$ (-CH₃)), 1114vw, 1096vw, 1080vw, 1008m ($\nu_{\text{Ar-Br}}$), 821m ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 731vw, 718w ($\delta_{\text{C-H}}$ (-CH₂)), 578vw, 556w, 545vw cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 20eV); m/z (%): 312 [M^+ (^{81}Br)] (6), 310 [M^+ (^{79}Br)] (3), 231 [M^+ - Br] (3), 199 [M^+ - C₈H₁₇ (^{81}Br)] (85), 197 [M^+ - C₈H₁₇ (^{79}Br)] (100), 185 [M^+ - C₉H₂₀ (^{81}Br)] (5), 183 [M^+ - C₉H₂₀ (^{79}Br)] (11), 171 [M^+ - C₁₀H₂₃ (^{81}Br)] (17), 169 [M^+ - C₁₀H₂₃ (^{79}Br)] (12), 135 [M^+ - C₇H₁₃Br] (27), 118 [M^+ - C₈H₁₇Br] (12), 96.

6.7. Oxidation der C-analogen Verbindungen

6.7.1. Darstellung von 4-(2-Cumyl)-benzoesäure (**93**), 4-(2-Cumyl)-benzaldehyd (**98**) und 4-(2-Cumyl)-benzylalkohol (**99**)

Methode A: Oxidation mit Kaliumpermanganat ^[113]:

0.19 g (0.9 mmol) 4-(2-Cumyl)-toluol (**91**), 0.03 mL (61.0 μmol) Aliquat 336 und 0.12 g (1.2 mmol) Na₂CO₃ werden in 3.47 mL (193.0 mmol) Wasser vermengt. Dazu werden 0.46 g (2.9 mmol) KMnO₄ gegeben und die Mischung für 45 min unter Rückfluss erhitzt. Entstandenes MnO₂ wird heiß filtriert, die Lösung zweimal mit wenig heißem Wasser gewaschen und falls nötig mit ges. Na₂S₂O₃-Lsg. entfärbt. Es wird mit konz. H₂SO₄ angesäuert und der weiße Feststoff filtriert.

Das abfiltrierte MnO₂ wird sauer aufgelöst, die Lösung mit Na₂S₂O₃ entfärbt und anschließend mit 3·10 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 mL Wasser vermengt, die Mischung neutralisiert und mit 2·10 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die verbliebene Mischung wird mit dem weißen Feststoff vermengt und säulenchromatographisch mit PE von Eduktresten gereinigt. Das Produkt **93** wird durch Nachspülen mit EE erhalten.

Ausbeute: 111.72 mg (53% d. Th., weißer Feststoff).

Methode B: Oxidation mit Cobalt(II)-acetylacetonat nach Ishii^[118]:

2.00 g (9.5 mmol) 4-(2-Cumyl)-toluol (**91**), 0.16 g (1.0 mmol) *N*-Hydroxyphthalimid und 12 mg (47 μ mol) Co(acac)₂ werden in 23.71 mL HOAc gemischt und für 6 h bei 100 °C unter Sauerstoffatmosphäre (1 bar) gerührt. Der Reaktionslösung werden 20 mL Wasser zugegeben. Es folgt Extrahieren mit 3•25 mL DCM, Trocknen der vereinten organischen Phasen über Na₂SO₄ und Abdampfen des Lösungsmittels. Die gelbe Feststoffmischung wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (PE:EE = 1:1, 35 g Kieselgel, R_f = 0.86).

Ausbeute: 1.57 g (69% d. Th., weißer Feststoff).

Methode C: Oxidation mit Cobalt(II)-acetylacetonat in Anlehnung an Ishii^[118]:

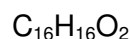
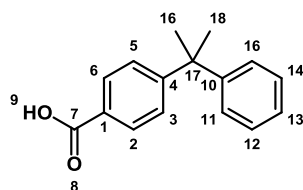
351 mg (1.7 mmol) 4-(2-Cumyl)-toluol (**91**), 27 mg (0.2 mmol) *N*-Hydroxyphthalimid und 2 mg (8 μ mol) Co(acac)₂ werden in 4.17 mL HOAc gemischt und für 24 h bei 100 °C unter Sauerstoffatmosphäre (1 bar) gerührt. Der Reaktionslösung werden 20 mL Wasser zugegeben. Es folgt Extrahieren mit 3•10 mL DCM, Trocknen der vereinten organischen Phasen über Na₂SO₄ und Abdampfen des Lösungsmittels. Die gelbe Feststoffmischung wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (PE:EE = 1:1, 35 g Kieselgel, R_f = 0.86).

Ausbeute: 209 mg (52% d. Th., weißer Feststoff).

Methode D: Oxidation mit Cobalt(II)-acetat in Anlehnung an Ishii^[114]:

414.1 mg (2.0 mmol) 4-(2-Cumyl)-toluol (**91**), 32 mg (196 μ mol) *N*-Hydroxyphthalimid und 1.7 mg (10 μ mol) Cobalt(II)-acetat werden in 3.28 mL Essigsäure gemischt und für 24 h bei 100 °C unter einer Sauerstoffatmosphäre (1 bar) gerührt. Der Reaktionslösung werden 10 mL Wasser zugegeben. Es folgt Extrahieren mit 3•5 mL Dichlormethan, Trocknen der vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat und Abrotieren der Lösungsmittel. Die gelbe Feststoffmischung wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (PE:EE = 1:1, 40 g Kieselgel, R_f = 0.86).

Ausbeute: 288.6 mg (56% d. Th., weißer Feststoff).



240.30 g/mol

Smp.: 134.7 °C.

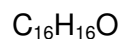
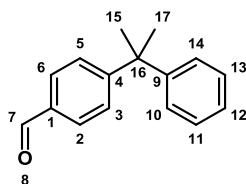
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 1.65 (s, 6 H, H16,18), 7.16 – 7.19 (m, 1 H, H13), 7.21 – 7.22 (m, 2 H, H11,15), 7.27 – 7.29 (m, 2 H, H12,14), 7.33 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H3,5), 7.85 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H2,6), 12.80 (br. s, 1 H, H9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 30.1 (+, 2 C, C16,18), 42.8 (q, 1 C, C17), 125.7 (+, 1 C, C13), 126.4 (+, 2 C, C11,15), 126.7 (+, 2 C, C3,5), 128.1 (+, 2 C, C12,14), 128.2 (q, 1 C, C1), 129.1 (+, 2 C, C2,6), 149.5 (q, 1 C, C10), 155.2 (q, 1 C, C4), 167.1 (q, 1 C, C7) ppm.

IR (ATR): ν = 2963w ($\nu_{\text{C-H}}$ (–CH₃)), 2933vw ($\nu_{\text{C-H}}$ (–CH₃)), 2870vw ($\nu_{\text{C-H}}$ (–CH₃)), 2662vw, 2548vw, 1678m ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1607w ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1570vw ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1492vw ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1464vw ($\delta_{\text{C-H}}$ (–CH₃)), 1445vw ($\delta_{\text{C-H}}$ (–CH₃)), 1418w, 1384vw (s $\delta_{\text{C-H}}$ (–CH₃)), 1362vw (s $\delta_{\text{C-H}}$ (–CH₃)), 1318w, 1289m ($\delta_{\text{O-H}}$), 1237w, 1186w, 1146vw, 1132w, 1106vw, 1085vw, 1072w, 1028vw, 1015w, 949w, 858w, 841vw ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 825vw, 779w ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (Monosubst.)), 759m, 700m ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (Monosubst.)), 568w, 550w, 542w cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 240 [M^+] (29), 225 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (100), 179 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$] (19), 165 [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$] (31), 152, 103 [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$] (33), 91.

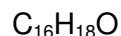
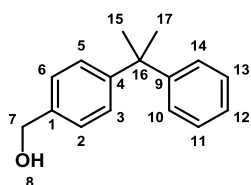
HR-ESI-MS: ber.: 239.1072 gef.: 239.1072 [$\text{M}^+ - \text{H}$].



224.30 g/mol

Ausbeute: 231.0 mg (6% d. Th., gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 1.67 (s, 6 H, H15,17), 7.14 – 7.35 (m, 5 H, H10,11,12,13, 14), 7.44 (d, J = 8.5 Hz, 2 H, H3,5), 7.86 (d, J = 8.5 Hz, 2 H, H2,6), 9.96 (s, 1 H, H7) ppm.



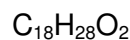
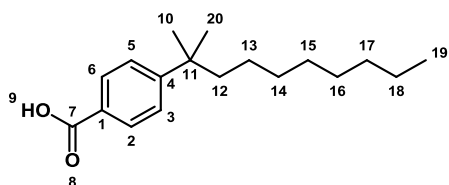
226.31 g/mol

Ausbeute: 44.7 mg (1.2% d. Th., gemäß ^1H -NMR-Spektrum).

^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 1.63 (s, 6 H, H15,17), 7.14 – 7.35 (m, 9 H, H2,3,5,6,9,10, 11,12,13,14), 5.01 (s, 2 H, H7) ppm.

6.7.2. Darstellung von 4-(2-Methyldecan-2-yl)-benzoesäure (100)

Carboxylierung der Allgemeinen Vorschrift 3 folgend:



276.41 g/mol

Darstellung aus 495.50 mg (1.6 mmol) **106**, 1.00 mL (1.6 mmol) 1.6 M *n*-BuLi (3 min Zutropfzeit) und CO_2 bei -78°C . Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (a: Chloroform, b: EE, 10 g Kieselgel) und ergibt 369.60 mg 4-(2-Methyldecan-2-yl)-benzoesäure (**86**).

Ausbeute: 369.6 mg (84% d. Th., weißer Feststoff).

Smp.: 68.2°C .

^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 0.81 (t, J = 7.1 Hz, 1 H, H19), 0.91 – 0.99 (m, 2 H, H13), 1.11 – 1.28 (m, 16 H, H10,14,15,16,17,18,20), 1.55 – 1.60 (m, 2 H, H12), 7.43 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, H3,5), 7.86 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, H2,6) ppm.

^{13}C -NMR (151 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 13.9 (+, 1 C, C19), 22.0 (-, 1 C, C18), 24.1 (-, 1 C, C13), 28.5 (+, 2 C, C10,20), 28.6 (-, 1 C, C16), 28.8 (-, 1 C, C15), 29.6 (-, 1 C, C14), 31.2 (-, 1 C, C17), 37.7 (q, 1 C, C11), 43.7 (-, 1 C, C12), 125.8 (+, 2 C, C3,5), 128.1 (q, 1 C, C1), 129.1 (+, 2 C, C2,6), 154.4 (q, 1 C, C4), 167.3 (q, 1 C, C7) ppm.

IR (ATR): $\nu = 2963\text{w}$ ($\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2922m ($\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2872m ($\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2673vw , 2551vw , 1683s ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1611w ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1571w ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1511vw ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1466w ($\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1423w , 1388vw (s $\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_3$)), 1367vw (s $\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_3$)), 1320w , 1288s ($\delta_{\text{O-H}}$), 1191w , 1136w , 1124vw , 1102vw , 1017w , 938w , 854m ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 807vw , 778w , 722vw ($\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$)), 707m , 589vw , 561w , 547m , 504vw , 457vw cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 276 [M^+] (3), 231 [$\text{M}^+ - \text{CHO}_2$] (1), 164 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{16}$] (10), 163 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{15}$] (100), 162 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{14}$] (12), 149 [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{19}$] (5), 135 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2$] (18), 119 [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2$] (4), 91.

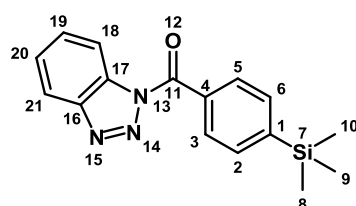
HR-ESI-MS: ber.: 276.2089 gef.: 276.2089 [M^+].

6.8. Aktivierung der *p*-substituierten Benzoesäuren

Allgemeine Vorschrift 6 zur Aktivierung der *p*-substituierten Benzoesäuren (**84** – **89**, **93**, **95**, **100**) nach KAUFMANN und NAMYSLO^[52] *:

Zu einer Suspension der *p*-substituierten Benzoesäure in tr. DCM (23.8 mL/g) unter einer Stickstoffatmosphäre wird eine Lösung aus 3 Moläquivalenten 1*H*-Benzotriazol (**110**) und 1.1 Moläquivalenten SOCl_2 in tr. DCM (3.5 mL/g) zugetropft und über Nacht bei RT gerührt. Nach Zugabe von Wasser, wird mit 10%-iger NaOH-Lsg. neutralisiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt.

6.8.1. Darstellung von 1-(4-Trimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (**111**)



$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OSi}$

295.41 g/mol

Darstellung aus 3.93 g (20.2 mmol) **84**, 7.23 g (60.7 mmol) **110** und 1.62 mL (22.2 mmol) SOCl_2 (34 min Zutropfzeit) ergibt 5.17 g 1-(4-Trimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (**111**). Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (PE:EE = 10:1, 120 g Kieselgel, R_f = 0.44).

Ausbeute: 5.17 g (87% d. Th., weißer Feststoff).

Smp.: 92.2 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 0.15 – 0.16 (m, 9 H, H8,9,10), 6.96 (ddd, J = 19.4, 10.8, 1.6 Hz, 1 H, H20), 7.14 (ddd, J = 19.4, 10.8, 1.6 Hz, 1 H, H19), 7.41 (d, J = 7.9 Hz, 2 H, H2,6), 7.85 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, H21), 8.14 (d, J = 7.9 Hz, 2 H, H3,5), 8.35 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, H18) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ = -1.1 (+, 3 C, C8,9,10), 115.5 (+, 1 C, C18), 120.6 (+, 1 C, C21), 126.5 (+, 1 C, C20), 128.7 (+, 1 C, C19), 131.4 (+, 2 C, C3,5), 132.7 (q, 1 C, C4), 133.1 (q, 1 C, C17), 133.7 (+, 2 C, C2,6), 146.7 (q, 1 C, C16), 147.7 (q, 1 C, C1), 167.3 (q, 1 C, C11) ppm.

¹⁵N-NMR (61 MHz, CDCl₃): δ = -122.5 (1 N, N13), -18.5 (1 N, N15), 5.9 (1 N, N14).

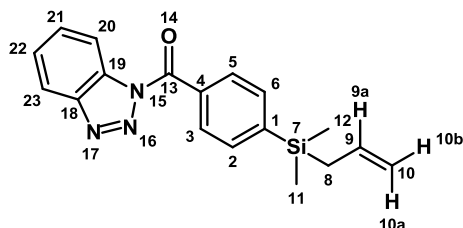
IR (KBr): ν = 3396w, 3302w, 3118m, 3078m ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3023m ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2951s ($\nu_{\text{C-H, -CH}_3}$), 2896m ($\nu_{\text{C-H, -CH}_3}$), 2613w, 2495w, 2404w, 2306w, 2298w, 2103w, 1962w, 1930m, 1813m, 1704vs ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1597s ($\nu_{\text{C=C arom.}}$), 1546m ($\nu_{\text{C=C arom.}}$), 1518w ($\nu_{\text{C=C arom.}}$), 1484s ($\nu_{\text{C=C arom.}}$), 1452s ($\delta_{\text{C-H}_2, (-\text{CH}_2, -\text{CH}_3)}$), 1428m, 1387vs, 1376vs, 1365vs ($\delta_{\text{Ar-H}}$), 1322s, 1313s, 1287vs, 1246vs ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 1226s, 1188s, 1148s, 1135m, 1114m, 1094m ($\nu_{\text{Si-C arom.}}$), 1077w, 1038vs, 1005s, 936vs, 891s ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 832vs ($\delta_{\text{Ar-H (1,4-Disubst.)}}$), 781s, 754vs ($\delta_{\text{Benzotriazol-H (1,2-Disubst.)}}$), 739vs, 726vs, 700s, 690s, 658m, 646s, 626m, 591w, 566w, 540w, 484s, 465w, 433w cm⁻¹.

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 295 [M^+] (1), 252 [$M^+ - C_3H_7$] (65), 177 [$M^+ - C_6H_4N_3$] (100), 149 [$M^+ - C_7H_4N_3O$] (1), 119 [$M^+ - C_9H_{10}N_3O$] (2), 92.

LR-ESI-MS: ber.: 295.1 gef.: 318.1 [$M^+ + Na$], 613.3 [$2M^+ + Na$].

HR-ESI-MS: ber.: 295.1141 gef.: 318.1039 [$M^+ + Na$].

6.8.2. Darstellung von 1-(4-Allyldimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (112)



C₁₈H₁₉N₃OSi

321.45 g/mol

Darstellung aus 5.13 g (23.3 mmol) **85**, 8.32 g (69.8 mmol) **110** und 1.86 mL (25.6 mmol) SOCl₂ (18 min Zutropfzeit) ergibt 6.28 g 1-(4-Allyldimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (**112**).

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (PE:EE = 10:1, 120 g Kieselgel, $R_f = 0.41$).

Ausbeute: 6.28 g (90% d. Th., farbloses Öl oder weißer Feststoff).

n_D^{20} : 1.6011.

Smp.: 289.0 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6): δ = 0.32 (s, 6 H, H11,12), 1.84 (dt, J = 8.2, 1.0 Hz, 1 H, H8), 4.85 (dd, J = 10.1, 2.1 Hz, 1H, H10b), 4.87 (ddd, J = 17.0, 2.1, 1.0 Hz, 1 H, H10a), 5.77 (ddt, J = 17.0, 10.1, 8.2 Hz, 1 H, H9), 7.66 (ddd, J = 8.2, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H22), 7.79 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, H2,6), 7.83 (ddd, J = 8.2, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H21), 8.07 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, H3,5), 8.29 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, H23), 8.33 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, H20) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO- d_6): δ = -3.7 (+, 2 C, C11,12), 22.6 (-, 1 C, C8), 113.8 (-, 1 C, C10), 114.9 (+, 1 C, C20), 120.0 (+, 1 C, C23), 126.6 (+, 1 C, C22), 130.2 (+, 2 C, C3,5), 130.7 (+, 1 C, C21), 131.7 (q, 1 C, C19), 131.9 (q, 1 C, C4), 133.4 (+, 2 C, C2,6), 134.2 (+, 1 C, C9), 145.2 (q, 1 C, C18), 145.3 (q, 1 C, C1), 166.7 (q, 1 C, C13) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (61 MHz, DMSO- d_6): δ = -127.0 (1 N, N15), -22.6 (1 N, N17), 1.7 (1 N, N16).

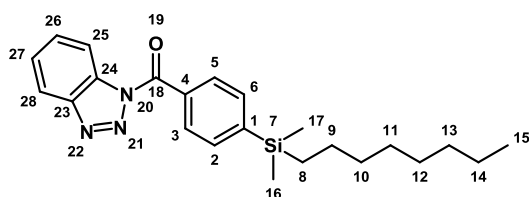
IR (KBr): ν = 3077w ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3026w ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2958m ($\nu_{\text{C-H}}$, -CH₃), 2899w ($\nu_{\text{C-H}}$, -CH₃), 1930vw, 1796vw, 1704vs ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1630m ($\nu_{\text{C=C}}$ allyl.), 1598m ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1548w ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1485m ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1441s ($\delta_{\text{C-H2}}$, (-CH₂, -CH₃)), 1420w, 1391vs, 1365vs ($\delta_{\text{Ar-H}}$), 1324s, 1308m, 1289s, 1249vs ($\delta_{\text{SiC-H3}}$), 1229s, 1195m, 1150s, 1131m, 1116m, 1096m ($\nu_{\text{Si-C}}$ aromat.), 1042s, 1004m, 937vs, 889vs ($\delta_{\text{SiC-H3}}$), 833vs ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 781m, 771m, 752vs ($\delta_{\text{Benzotriazol-H}}$ (1,2-Disubst.)), 732s, 695m, 657m, 643m, 589vw, 575w, 457vs, 449vs, 440vs, 423vs, 416vs cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 293 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$] (9), 280 [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$] (100), 252 [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9$] (30), 224, 179, 134 [$\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$] (56), 119 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$] (30), 91.

LR-ESI-MS: ber.: 321.1 gef.: 344.0 [$\text{M}^+ + \text{Na}$], 665.3 [$2\text{M}^+ + \text{Na}$].

HR-ESI-MS: ber.: 321.1297 gef.: 344.1195 [$\text{M}^+ + \text{Na}$].

6.8.3. Darstellung von 1-(4-Dimethyloctylsilylbenzoyl)-benzotriazol (113)


 $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{OSi}$

393.60 g/mol

Darstellung aus 1.00 g (3.4 mmol) **86**, 1.22 g (10.3 mmol) **110** und 0.27 mL (3.8 mmol) SOCl_2 (18 min Zutropfzeit) ergibt 1.20 g 1-(4-Dimethyloctylsilylbenzoyl)-benzotriazol (**113**). Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (DCM, 50 g Kieselgel, $R_f = 0.83$).

Ausbeute: 1.20 g (89% d. Th., farbloses Öl).

n_D^{20} : 1.5576.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.21 - 0.22$ (m, 6 H, H16,17), $0.69 - 0.71$ (m, 2 H, H8), $0.90 - 0.92$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H, H15), $1.28 - 1.32$ (m, 12 H, H9,10,11,12,13,14), 6.97 (ddd, $J = 8.2$, 7.1, 1.1, 1 H, H27), 7.13 (ddd, $J = 8.2$, 7.2, 1.0, 1 H, H26), 7.48 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, H2,6), 7.85 (ddd, $J = 8.2$, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H28), 8.17 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, H3,5), 8.34 (ddd, $J = 8.2$, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H25) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.5$ (+, 2 C, C16,17), 14.0 (+, 1 C, C15), 15.3 (-, 1 C, C8), 22.7 (-, 1 C, C14), 23.8 (-, 1 C, C9), 29.3 (-, 1 C, C12), 29.4 (-, 1 C, C11), 32.0 (-, 1 C, C13), 33.6 (-, 1 C, C10), 114.8 (+, 1 C, C25), 119.9 (+, 1 C, C28), 125.8 (+, 1 C, C27), 129.7 (+, 1 C, C26), 130.7 (+, 2 C, C3,5), 132.0 (q, 1 C, C4), 132.4 (q, 1 C, C24), 133.3 (+, 2 C, C2,6), 146.0 (q, 1 C, C23), 146.5 (q, 1 C, C1), 166.6 (q, 1 C, C18) ppm.

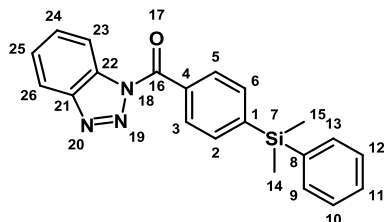
$^{15}\text{N-NMR}$ (61 MHz, C_6D_6): $\delta = -123.0$ (1 N, N20), -16.5 (1 N, N22), 6.8 (1 N, N21).

IR (KBr): $\nu = 3063\text{m}$ ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3045m ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3024m ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2956vs ($\nu_{\text{C-H}}$, (-CH₂, -CH₃), 2922vs ($\nu_{\text{C-H}}$, (-CH₂, -CH₃), 2854m ($\nu_{\text{C-H}}$, (-CH₂, -CH₃), 1928m , 1795w , 1777w , 1704vs ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1598vs ($\nu_{\text{C=C arom.}}$), 1547m ($\nu_{\text{C=C arom.}}$), 1485vs ($\nu_{\text{C=C arom.}}$), 1451vs ($\delta_{\text{C-H}_2}$, (-CH₂, -CH₃), 1390vs , 1363vs ($\delta_{\text{Ar-H}}$), 1323s , 1308s , 1289vs , 1248vs ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 1229vs , 1195vs , 1174m , 1149vs , 1131s , 1115vs , 1096vs ($\nu_{\text{Si-C arom.}}$), 1041vs , 1005vs , 937vs , 888vs ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 835vs ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 814vs , 781vs , 771vs , 753vs ($\delta_{\text{Benzotriazol-H}}$ (1,2-Disubst.)), 731vs , 698vs , 657s , 647s , 586w , 566w , 542w , 484s , 426s , 419s , 413s cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 393 [M^+] (1), 378 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (5), 363 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6$] (6), 288,280 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$] (72), 275 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$] (96), 265 [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{20}$] (8), 252 [$\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$] (100), 163 [$\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3$] (7), 133, 119 [$\text{M}^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{OSi}$] (47), 104, 90.

HR-EI-MS: ber.: 393.2236 gef.: 393.2236 [M⁺].

6.8.4. Darstellung von 1-(4-Dimethylphenylsilylbenzoyl)-benzotriazol (114)



C₂₁H₁₉ON₃Si

357.48 g/mol

Darstellung aus 12.82 g (50.0 mmol) **87**, 17.87 g (150.0 mmol) **110** und 3.99 mL (55.0 mmol) SOCl₂ (60 min Zutropfzeit) ergibt 17.15 g 1-(4-Dimethylphenylsilylbenzoyl)-benzotriazol (**114**). Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (PE:EE = 10:1, 120 g Kieselgel, R_f = 0.36).

Ausbeute: 17.15 g (96% d. Th., farbloses zähflüssiges Öl).

n_D^{20} : 1.6298.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 0.61 (s, 6 H, H14,15), 7.38 – 7.41 (m, 3 H, H10,11,12), 7.56 – 7.57 (m, 2 H, H9,13), 7.64 (ddd, *J* = 8.2, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H25), 7.77 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, H2,6), 7.82 (ddd, *J* = 8.2, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H24), 8.06 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, H3,5), 8.28 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H, H26), 8.32 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H, H23) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ = -3.0 (+, 2 C, C14,15), 114.4 (+, 1 C, C23), 120.0 (+, 1 C, C26), 126.6 (+, 1 C, C25), 127.9 (+, 2 C, C10,12), 129.4 (+, 1 C, C11), 130.2 (+, 2 C, C3,5), 130.7 (+, 1 C, C24), 131.6 (q, 1 C, C22), 132.0 (q, 1 C, C4), 133.7 (+, 2 C, C2,6), 133.9 (+, 2 C, C9,13), 136.9 (q, 1 C, C8), 145.0 (q, 1 C, C1), 145.2 (q, 1 C, C21), 166.6 (q, 1 C, C16) ppm.

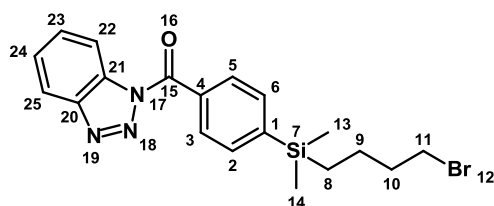
¹⁵N-NMR (61 MHz, DMSO-*d*₆): δ = -126.9 (1 N, N18), -22.5 (1 N, N20), 1.8 (1 N, N19).

IR (KBr): $\nu = 3069\text{vs}$ ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3048s ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3023s ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2957vs ($\nu_{\text{C-H}}$, $-\text{CH}_3$), 2899m ($\nu_{\text{C-H}}$, $-\text{CH}_3$), 1957w , 1931w , 1891w , 1823w , 1777w , 1700vs ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1597vs ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1547s ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1521s ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1484vs ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1450vs ($\delta_{\text{C-H}_2}$, $(-\text{CH}_2, -\text{CH}_3)$), 1428vs , 1371vs ($\delta_{\text{Ar-H}}$), 1323vs , 1307vs , 1289vs , 1248vs ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 1229vs , 1195vs , 1149vs , 1130vs , 1115vs ($\nu_{\text{Si-C}}$ aromat.), 1096vs ($\nu_{\text{Si-C}}$ aromat.), 1043vs , 1004vs , 975vs , 937vs , 888vs ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 832vs ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 780vs ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (Monosubst.)), 751vs ($\delta_{\text{Benzotriazol-H}}$ (1,2-Disubst.)), 702vs ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (Monosubst.)), 656vs , 642vs , 619m , 588m , 566m , 543m , 488vs , 429s , 421s , 417s , 405s cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): $357 [\text{M}^+]$ (44), $342 [\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ (15), 314 , $239 [\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3]$ (100), $135 [\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}]$ (80), $118 [\text{M}^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{OSi}]$ (17), $105 [\text{M}^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}]$ (24).

HR-EI-MS: ber.: 357.1297 gef.: 357.1295 $[\text{M}^+]$.

6.8.5. Darstellung von 1-(4-(4'-Brombutyl)-dimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (115)



$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{BrON}_3\text{Si}$

416.39 g/mol

Darstellung aus 6.52 g (20.7 mmol) **89**, 7.39 g (62.1 mmol) **110** und 1.65 mL (22.8 mmol) SOCl_2 (15 min Zutropfzeit) ergibt 6.27 g 1-(4-(4'-Brombutyl)-dimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (**115**). Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (PE:EE = 10:1, 120 g Kieselgel, $R_f = 0.20$).

Ausbeute: 6.27 g (73% d. Th., weißer Feststoff).

Smp.: 59.7 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 0.32$ (s, 6 H, H13,14), 0.80 – 0.85 (m, 2 H, H8), 1.40 – 1.47 (m, 2 H, H9), 1.83 (tt, $J = 7.2, 7.2$ Hz, 2 H, H10), 3.53 (t, $J = 6.6$ Hz, 2 H, H11), 7.66 (ddd, $J = 8.2, 7.2, 1.1$ Hz, 1 H, H24), 7.78 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, H2,6), 7.84 (ddd, $J = 8.2, 7.2, 1.1$ Hz, 1 H, H23), 8.07 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 3,5), 8.30 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, H25), 8.33 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, H22) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = -3.3$ (+, 2 C, C13,14), 13.8 (-, 1 C, C8), 21.9 (-, 1 C, C9), 34.7 (-, 1 C, C11), 35.6 (-, 1 C, C10), 114.4 (+, 1 C, C22), 120.0 (+, 1 C, C25), 126.6 (+, 1 C, C24), 130.2 (+, 2 C, C3,5), 130.7 (+, 1 C, C23), 131.7 (q, 1 C, C4), 131.8 (q, 1 C, C21), 133.3 (+, 2 C, C2,6), 145.2 (q, 1 C, C20), 146.0 (q, 1 C, C1), 166.7 (q, 1 C, C15) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (61 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = -126.9$ (1 N, N17), -22.6 (1 N, N19), 1.8 (1 N, N18).

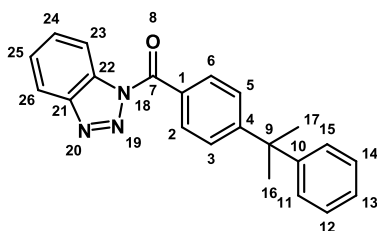
IR (KBr): $\nu = 2954\text{vw}$ ($\nu_{\text{C-H}}$, (-CH₂, -CH₃)), 2922vw ($\nu_{\text{C-H}}$, (-CH₂, -CH₃)), 2891vw ($\nu_{\text{C-H}}$, (-CH₂, -CH₃)), 2866vw ($\nu_{\text{C-H}}$, (-CH₂, -CH₃)), 1699m ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1595vw ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1545vw ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1487w ($\delta_{\text{C-H}_2}$, (-CH₂, -CH₃)), 1450w ($\delta_{\text{C-H}_2}$, (-CH₂, -CH₃)), 1441vw ($\delta_{\text{C-H}_2}$, (-CH₂, -CH₃)), 1425vw, 1387w, 1368m, 1360m, 1321w, 1303vw, 1290w, 1267w 1242m ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 1229w, 1192w, 1142w, 1128w, 1116w, 1094w, 1053m ($\nu_{\text{Ar-Br}}$), 1006w, 978vw, 937s, 914w, 886m ($\delta_{\text{SiC-H}_3}$), 836 ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 821s, 788m, 781m, 768m, 747s ($\delta_{\text{Benzotriazol-H}}$ (1,2-Disubst.)), 731s, 693m, 672m, 657w, 647w, 632w, 587vw, 556w ($\nu_{\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{-Br}}$), 485m, 472m, 424m cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 417 [M^+ (^{81}Br)] (1), 415 [M^+ (^{79}Br)] (1), 403 [$\text{M}^+ - \text{O}$ (^{81}Br)] (7), 402 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (^{81}Br)] (27), 401 [$\text{M}^+ - \text{O}$ (^{79}Br)] (9), 400 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (^{79}Br)] (24), 333, 331, 318, 316, 299 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$ (^{81}Br)] (59), 297 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$ (^{79}Br)] (52), 281, 280 [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{Br}$] (34), 252 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}$] (100), 243 [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3\text{O}$ (^{81}Br)] (20), 241 [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3\text{O}$ (^{79}Br)] (21), 222 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{14}\text{BrSi}$] (6), 134 [$\text{M}^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{OSi}$] (31), 118 [$\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{BrOSi}$] (59), 105 [$\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BrN}_3\text{O}$] (12), 91.

LR-ESI-MS: ber.: 438.1 gef.: 438.0 [$\text{M}^+ + \text{Na}$].

HR-EI-MS: ber.: 438.0613 gef.: 418.0612 [$\text{M}^+ + \text{Na}$].

6.8.6. Darstellung von 1-(4-(2-Cumyl)-benzoyl)-benzotriazol (116)



$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$

341.41 g/mol

Darstellung aus 0.96 g (4.0 mmol) **93**, 1.43 g (12.0 mmol) **110** und 0.32 mL (4.4 mmol) SOCl_2 (30 min Zutropfzeit) ergibt 1.20 g 1-(4-(2-Cumyl)-benzoyl)-benzotriazol (**116**). Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (DCM, 20 g Kieselgel, $R_f = 0.73$).

Ausbeute: 1.20 g (88% d. Th., weißer Feststoff).

Smp.: 117.8 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1.71 (s, 6 H, H16,17), 7.18 – 7.22 (m, 1 H, H13), 7.25 – 7.29 (m, 2 H, H11,15), 7.29 – 7.33 (m, 2 H, H12,14), 7.48 (d, J = 8.5 Hz, 2 H, H3,5), 7.64 (ddd, J = 8.2, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H25), 7.81 (ddd, J = 8.2, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H24), 8.04 (d, J = 8.5 Hz, 2 H, H2,6), 8.27 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, H26), 8.30 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, H23) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 30.0 (+, 2 C, C16,17), 43.0 (q, 1 C, C9), 114.4 (+, 1 C, C23), 120.0 (+, 1 C, C26), 125.9 (+, 1 C, C13), 126.5 (+, 2 C, C11,15), 126.6 (+ und q, 3 C, C3,5,25), 128.2 (+, 2 C, C12,14), 128.7 (q, 1 C, C1), 130.7 (+, 1 C, C24), 131.4 (+, 2 C, C2,6), 131.7 (q, 1 C, C22), 145.1 (q, 1 C, C21), 149.3 (q, 1 C, C10), 156.4 (q, 1 C, C4), 166.2 (q, 1 C, C7) ppm.

¹⁵N-NMR (61 MHz, DMSO-*d*₆): δ = -127.0 (1 N, N18), -23.2 (1 N, N20), 1.5 (1 N, N19).

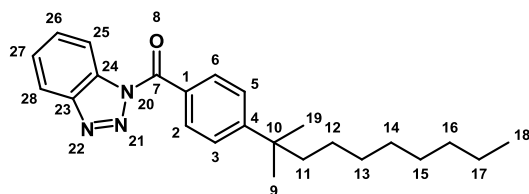
IR (KBr): ν = 3084vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3059vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3024vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2967vw ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₃)), 2932vw ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₃)), 2905vw ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₃)), 1699m ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1604w ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1563vw ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1494w ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1483w ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1449m ($\delta_{\text{C-H2}}$, (-CH₃)), 1406w, 1359s (s $\delta_{\text{C-H2}}$, (-CH₃)), 1323w, 1305w, 1286m, 1249m, 1230m, 1194w, 1148w, 1129w, 1104vw, 1086w, 1072w, 1042m, 1019w, 1003w, 935s, 888m, 847w ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 794vw, 780w, 759m, 749m ($\delta_{\text{Benzotriazol-H}}$ (1,2-Disubst.)), 722w, 700m, 653vw, 636vw, 623w, 586vw, 570w, 547vw, 490vw, 429vw cm⁻¹.

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 341 [M⁺] (14), 298 [M⁺ - C₂H₆O] (35), 223 [M⁺ - C₆H₄N₃] (100), 180, 146 [M⁺ - C₁₀H₁₃] (13), 119 [M⁺ - C₁₆H₁₈O] (16), 103.

LR-ESI-MS: ber.: 364.1 gef.: 364.1 [M⁺ + Na].

HR-ESI-MS: ber.: 364.1420 gef.: 364.1426 [M⁺ + Na].

6.8.7. Darstellung von 1-(4-(2-Methyldecan-2-yl)-benzoyl)-benzotriazol (117)



C₂₄H₃₁N₃O

377.52 g/mol

Darstellung aus 2.66 g (9.6 mmol) **100**, 3.44 g (28.9 mmol) **110** und 0.78 mL (10.6 mmol) SOCl₂ (25 min Zutropfzeit) ergibt 3.20 g 1-(4-(2-Methyldecan-2-yl)-benzoyl)-benzotriazol (**117**). Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (DCM, 70 g Kieselgel, R_f = 0.78).

Ausbeute: 3.20 g (88% d. Th., hochviskoses farbloses Öl).

n_D^{20} : 1.5670.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 0.80 (t, J = 7.1 Hz, 3 H, H18), 0.97 – 1.05 (m, 2 H, H12), 1.13 – 1.23 (m, 10 H, H13,14,15,16,17), 1.31 (s, 6 H, H9,19), 1.59 – 1.67 (m, 2 H, H11), 7.59 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, H3,5), 7.64 (t, J = 7.7 Hz, 1 H, H27), 7.82 (t, J = 7.7 Hz, 1 H, H26), 8.07 (d, J = 8.4 Hz, 1 H, H2,6), 8.28 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, H28), 8.31 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, H25) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 13.9 (+, 1 C, C18), 22.0 (-, 1 C, C17), 24.2 (-, 1 C, C12), 28.4 (+, 2 C, C9,19), 28.6 (-, 1 C, C14), 28.8 (-, 1 C, C15), 29.6 (-, 1 C, C13), 31.2 (-, 1 C, C16), 38.0 (q, 1 C, C10), 43.5 (-, 1 C, C11), 114.4 (+, 1 C, C25), 120.0 (+, 1 C, C28), 125.8 (+, 2 C, C3,5), 126.5 (+, 1 C, C27), 128.4 (q, 1 C, C1), 130.6 (+, 1 C, C26), 131.4 (+, 2 C, C2,6), 131.8 (q, 1 C, C24), 145.1 (q, 1 C, C23), 115.7 (q, 1 C, C4), 166.2 (q, 1 C, C7) ppm.

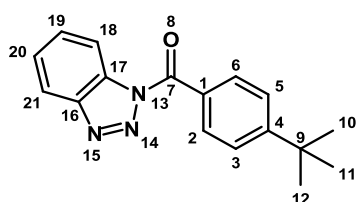
$^{15}\text{N-NMR}$ (61 MHz, CDCl_3): δ = -127.2 (1 N, N20), -24.0 (1 N, N22), 1.0 (1 N, N21).

IR (KBr): ν = 2957w ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₃)), 2925w ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₃)), 2853w ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₃)), 1701m ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1605w ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1563vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1484w ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1466vw, 1449m ($\delta_{\text{C-H2}}$ (-CH₃)), 1408w, 1359s (s $\delta_{\text{C-H2}}$ (-CH₃)), 1323w, 1305w, 1287m, 1249w, 1230m, 1196w, 1149w, 1129vw, 1089vw, 1042m, 1003w, 935s, 888s, 845w ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 780w, 763m, 748m ($\delta_{\text{Benzotriazol-H}}$ (1,2-Disubst.)), 722vw ($\delta_{\text{C-H}}$ (-CH₂)), 703m, 657vw, 650vw, 637vw, 624vw, 603vw, 578vw, 565vw, 429vw, 418vw cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 377 [M^+] (5), 265 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{16}$] (12), 264 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$] (66), 263 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{18}$] (4), 259 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$] (100), 236 [Dibenzotriazol] (85), 231 [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_4\text{N}_3\text{O}$] (1), 222 [$\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{23}$] (5), 208, 195, 146 [$\text{M}^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{27}$] (74), 119 [$\text{M}^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}$] (24), 118 [$\text{M}^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}$ oder $\text{M}^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}$] (73), 105 [$\text{M}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$ oder $\text{M}^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}_3$] (8), 91.

HR-ESI-MS: ber.: 377.2463 gef.: 377.2467 [M^+].

6.8.8. Darstellung von 1-(4-*tert*-Butylbenzoyl)-benzotriazol (118)



$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$

279.34 g/mol

Zu einer Lösung aus 5.71 g (47.9 mmol) 1-*H*-Benzotriazol (**110**) in 57 mL tr. DCM unter einer Stickstoffatmosphäre werden 3.00 mL (16.5 mmol) 4-*tert*-Butylbenzoylchlorid (**120**) über 10 min zugetropft. Die weißlich trübe Mischung wird über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 20 mL Wasser, wird mit 10%-iger NaOH-Lsg. auf pH 6 neutralisiert. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase viermal mit je 100 mL H₂O und einmal mit 100 mL gesättigter NaCl-Lsg. extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (DCM, 120 g Kieselgel, R_f = 0.63).

Ausbeute: 4.46 g (97% d. Th., weißer Feststoff).

Smp.: 72.4 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1.13 (s, 9 H, H10,11,12), 6.97 (ddd, J = 8.2, 7.2, 0.9 Hz, 1 H, H20), 7.13 (ddd, J = 8.2, 7.2, 0.9 Hz, 1 H, H19), 7.22 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, H3,5), 7.86 (d, J = 8.4 Hz, 1 H, H21), 8.18 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, H2,6), 8.37 (d, J = 8.4 Hz, 1 H, H18) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 31.3 (+, 3 C, C10,11,12), 35.4 (q, 1 C, C9), 115.6 (+, 1 C, C18), 120.6 (+, 1 C, C21), 125.9 (+, 2 C, C3,5), 126.4 (+, 1 C, C20), 129.7 (q, 1 C, C1), 130.4 (+, 1 C, C19), 132.7 (+, 2 C, C2,6), 133.2 (q, 1 C, C17), 146.7 (q, 1 C, C16), 157.5 (q, 1 C, C4), 166.9 (q, 1 C, C7) ppm.

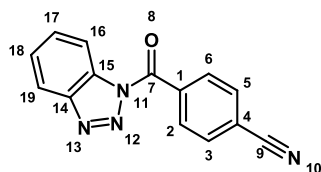
IR (KBr): ν = 3084m ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2959m ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₃)), 2905w ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₃)), 2868w ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₃)), 1956vw, 1924vw, 1828vw, 1801vw, 1780vw, 1698s ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1604m ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1561vw ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1485m ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1463m ($\delta_{\text{C-H2}}$, (-CH₃)), 1450w ($\delta_{\text{C-H2}}$, (-CH₃)), 1407m, 1363s ($\delta_{\text{C-H}}$ (C(CH₃)₃)), 1323m, 1287s, 1252m, 1195m, 1149w, 1131w, 1114w, 1101m, 1044s, 1004m, 937s, 889s, 848m, 837m ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 780w, 764m, 749s ($\delta_{\text{Benzotriazol-H}}$ (1,2-Disubst.)), 736m, 704m, 659w, 648w, 601w, 574w, 565w, 543w, 520vw, 451vw, 430vw cm⁻¹.

¹⁵N-NMR (61 MHz, DMSO-*d*₆): δ = -126.9 (1 N, N13), -23.1 (1 N, N15), 1.6 (1 N, N14).

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 279 [M⁺] (10), 251, 236 [M⁺ - C₃H₇O] (100), 208, 161 [M⁺ - C₆H₄N₃] (100), 146 [M⁺ - C₁₀H₁₃] (13), 118 [M⁺ - C₁₂H₁₃O] (16), 91.

LR-ESI-MS: ber.: 302.3 gef.: 302.1 [M⁺ + Na], 581.3 [2M⁺ + Na].

HR-ESI-MS: ber.: 302.3255 gef.: 302.1269 [M⁺ + Na].

6.8.9. Darstellung von 1-(4-Cyanobenzoyl)-benzotriazol (119) $C_{14}H_8N_4O$

248.24 g/mol

Darstellung aus 1.00 g (6.8 mmol) **121**, 2.43 g (20.4 mmol) **110** und 0.54 mL (7.5 mmol) $SOCl_2$ (25 min Zutropfzeit) ergibt 1.11 g 1-(4-Cyanobenzoyl)-benzotriazol (**119**). Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (DCM, 35 g Kieselgel, $R_f = 0.56$).

Ausbeute: 1.11 g (66% d. Th., weiß-gelber Feststoff).

Smp.: 174.3 °C.

1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$): $\delta = 7.67$ (ddd, $J = 8.2, 7.2, 1.1$ Hz, 1 H, H18), 7.85 (ddd, $J = 8.2, 7.2, 1.1$ Hz, 1 H, H17), 8.12 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H, H3,5), 8.24 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H, H2,6), 8.30 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, H19), 8.33 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, H16) ppm.

^{13}C -NMR (151 MHz, $DMSO-d_6$): $\delta = 114.4$ (+, 1 C, C16), 115.3 (q, 1 C, C4), 118.0 (q, 1 C, C9), 120.2 (+, 1 C, C19), 126.9 (+, 1 C, C18), 131.0 (+, 1 C, C17), 131.5 (q, 1 C, C15), 131.7 (+, 2 C, C2,6), 132.2 (+, 2 C, C3,5), 135.8 (q, 1 C, C1), 145.3 (q, 1 C, C14), 165.6 (q, 1 C, C7) ppm.

^{15}N -NMR (61 MHz, $DMSO-d_6$): $\delta = -123.9$ (1 N, N11), -116.2 (1 N, N10), 4.0 (1 N, N12).

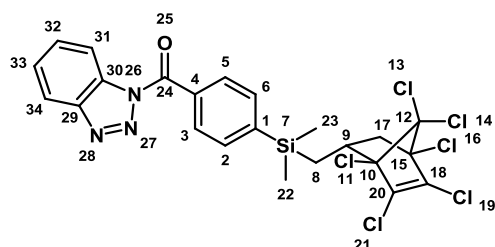
IR (KBr): $\nu = 3124$ vw (ν_{Ar-H}), 3096vw (ν_{Ar-H}), 3052vw (ν_{Ar-H}), 2227vw ($\nu_{C\equiv N}$), 1706m ($\nu_{Ar-C=O}$), 1606vw ($\nu_{C=C}$ arom.), 1596w ($\nu_{C=C}$ arom.), 1557vw ($\nu_{C=C}$ arom.), 1482w ($\nu_{C=C}$ arom.), 1450w, 1435vw, 1405w, 1383w, 1367w, 1321w, 1304w, 1286w, 1244w, 1230w, 1199w, 1181w, 1146w, 1125w, 1072vw, 1044w, 1018vw, 1007w, 991vw, 973vw, 943w, 890w, 847m (δ_{Ar-H} (1,4-Disubst.)), 835w, 799vw, 780w, 771m, 752m, 746m ($\delta_{Benzotriazol-H}$ (1,2-Disubst.)), 693w, 667vw, 655w, 639w, 597w, 565w, 539m, 509vw, 429w cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 248 [M^+] (10), 220 [$M^+ - CO$] (63), 192, 130 [$M^+ - C_6H_4N_3$] (100), 102, 92.

HR-EI-MS: ber.: 248.0698 gef.: 248.0698 [M^+].

6.9. Derivatisierung der aktivierten Silylbenzoesäuren

6.9.1. Darstellung von 1-(4-Dimethyl-[1,2,3,4,7,7-hexachlor-5-*endo*-methyl-2-norbornyl]-silylbenzoyl)-benzotriazol (**124**)



594.22 g/mol

Zu 299.40 mg (0.9 mmol) 1-(4-Allyldimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (**112**) werden 0.30 mL (1.9 mmol) Hexachlorcyclopentadien (**123**) gegeben und die Mischung für 17 h bei 120 °C gerührt. Das hochviskose Rohprodukt wird säulenchromatographisch (PE:EE = 5:1, 35 g Silicagel, $R_f = 0.43$) gereinigt.

Ausbeute: 367.10 mg (66%, weißer Feststoff).

Smp: 137.3 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.01$ (s, 3 H, H22 oder 23), 0.00 (s, 3 H, H22 oder 23), 0.35 (dd, $J = 14.5, 12.7$ Hz, 1 H, H8), 1.27 (dd, $J = 14.5, 1.9$ Hz, 1 H, H8), 1.39 (dd, $J = 12.3, 4.1$ Hz, 1 H, H17_{ax}), 2.37 (dd, $J = 12.3, 8.6$ Hz, 1 H, H17_{eq}), 2.81 (dddd, $J = 12.7, 8.6, 4.1, 1.9$ Hz, 1 H, H9), 6.97 (ddd, $J = 8.2, 7.3, 1.1$ Hz, 1 H, H33), 7.14 (ddd, $J = 8.2, 7.3, 1.1$ Hz, 1 H, H32), 7.25 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, H2,6), 7.85 (ddd, $J = 8.3, 1.0, 1.0$ Hz, 1 H, H34), 8.10 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, H3,5), 8.34 (ddd, $J = 8.3, 1.0, 1.0$ Hz, 1 H, H31) ppm.

Basierend auf dem δ -Wert von H9 wird angenommen, dass das Proton *exo*-ständig vorliegt. Eine klare Beweisführung ist hier allerdings nicht möglich. Die Aufspaltung der CH_3 -Signale beruht vermutlich auf der Nähe zum stereogenen Zentrum C9.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.8$ (+, 1 C, C22 oder 23), -2.6 (+, 1 C, C22 oder 23), 17.1 (-, 1 C, C8), 43.0 (-, 1 C, C17), 44.6 (+, 1 C, C9), 79.6 (q, 1 C, C15), 85.2 (q, 1 C, C10), 103.1 (q, 1 C, C12), 115.5 (+, 1 C, C31), 120.1 (+, 1 C, C34), 126.6 (+, 1 C, C33), 130.6 (+, 1 C, C32), 131.5 (q, 1 C, C4), 131.7 (+, 2 C, C3,5), 132.5 (q, 1 C, C18), 133.1 (q, 1 C, C30), 133.2 (q, 1 C, C20), 133.8 (+, 2 C, C2,6), 144.7 (q, 1 C, C1), 146.7 (q, 1 C, C29), 167.0 (q, 1 C, C24) ppm.

^{15}N -NMR (61 MHz, DMSO- d_6): δ = -123.1 (1 N, N26), 0.0 (1 N, N28), 6.1 (1 N, N27).

IR (ATR): ν = 2953vw ($\nu_{\text{C-H}}$, -CH₃), 1701m ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1603w ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1547vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1484w ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1449m ($\delta_{\text{C-H2}}$, (-CH₂, -CH₃)), 1389m, 1361m ($\delta_{\text{Ar-H}}$), 1323w, 1307vw, 1288w, 1247m ($\delta_{\text{SiC-H3}}$), 1228w, 1195w, 1180w, 1148w, 1131vw, 1114w, 1096w, 1040m, 1003w, 982w, 934s, 912w, 887s ($\delta_{\text{SiC-H3}}$), 860w, 828s ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 780m, 769m, 749s ($\delta_{\text{Benzotriazol-H}}$ (1,2-Disubst.)), 729s ($\nu_{\text{C-Cl}}$), 694m, 644s ($\nu_{\text{C-Cl}}$), 631w, 614vw, 587vw, 565vw, 550w, 541vw, 515w, 484w, 429w cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 595 [$\text{M}^+ + \text{H}$] (<1), 560 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6$] (8), 475 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$] (19), 370 [$\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}$] (2), 280 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_6$] (96), 272 [$\text{M}^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OSi}$] (45), 252 [$\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_6$] (83), 243 [$\text{M}^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{OSi}$] (100), 197 [$\text{M}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{OSi}$] (94), 148 [$\text{M}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}_6\text{Si}$] (11), 134 [$\text{M}^+ - \text{C}_{15}\text{H}_9\text{Cl}_6\text{N}_3\text{OSi}$] (98), 119 [$\text{M}^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{OSi}$] (89), 92.

HR-EI-MS: ber.: 590.9429 gef.: - (Substanz zersetzt sich).

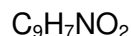
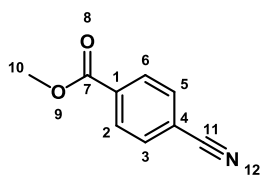
HR-ESI-MS: ber.: 613.9321 gef.: 613.9323 [$\text{M}^+ + \text{Na}$].

6.10. Derivatisierung der 4-Cyanobenzoesäure

6.10.1. Darstellung von 4-Cyanobenzoesäuremethylester (131)

Nach einer Vorschrift von Ji et al.^[147]:

2.00 g (13.6 mmol) 4-Cyanobenzoesäure (**121**), 0.75 g (5.4 mmol) K_2CO_3 und 22.91 mL (272.0 mmol) Me_2CO_3 werden in 68.00 mL DMSO zusammengegeben und für 16 h auf 90 °C erhitzt. Das Rohproduktgemisch wird mit 100 mL EE versetzt, mit 2·70 mL Wasser und 1x70 mL ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es verbleiben 1.79 g 4-Cyanobenzoesäuremethylester (**131**).



161.16 g/mol

Ausbeute: 1.79 g (82% d. Th., weißer Feststoff).

Smp: 68.3 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 3.96 (s, 1 H, H10), 7.75 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H3,5), 8.14 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H2,6) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 52.7 (+, 1 C, C10), 116.4 (q, 1 C, C4), 117.9 (q, 1 C, C11), 130.0 (+, 2 C, C2,6), 132.2 (+, 2 C, C3,5), 133.9 (q, 1 C, C1), 165.4 (q, 1 C, C7) ppm.

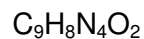
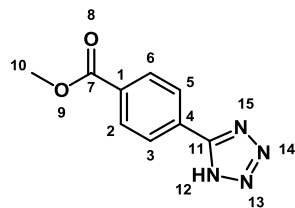
IR (ATR): ν = 3504vw, 3198vw, 3103vw, 3074vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3053vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3031vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3009vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2956vw ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH3)), 2849vw ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH3)), 2229w ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), 1950vw, 1716s ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1681w, 1608vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1564vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1501vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1438m ($\delta_{\text{C-H}}$ (-CH2)), 1405w, 1314w, 1272m, 1194w, 1180w, 1116w, 1103m, 1037w, 1018w, 980vw, 959w, 865m, 847w ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 834w, 761s, 727vw, 690m, 666vw, 643w, 563w, 544m, 486w, 462m, 439vw, 430vw, 416vw cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 161 [M^+] (26), 131, 130 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$] (100), 103, 102 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$] (46).

6.10.2. Darstellung von 4-(1H-Tetrazol-5-yl)-benzoesäuremethylester (134)

Nach einer Vorschrift von AN et al.^[148].

0.50 g (3.1 mmol) 4-Cyanobenzoessäuremethylester (**131**), 0.86 g (6.2 mmol) $\text{HNEt}_3 \cdot \text{HCl}$ und 0.41 g (6.2 mmol) NaN_3 werden 23.44 mL in Tol zusammengegeben und alles für 24 h auf 110 °C erhitzt. Zu der trüben gelblichen Suspension werden nach Abkühlen auf RT 20 mL Wasser hinzugegeben und die Mischung für 10 min gerührt. Es wird mit 3·30 mL Wasser extrahiert und die vereinten wässrigen Phasen vorsichtig mit 10%iger HCl auf pH 2 angesäuert. Der Feststoff wird abfiltriert.



204.19 g/mol

Ausbeute: 0.51 g (81% d. Th., weißer Feststoff).

Smp: 233.6 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 3.89 (s, 1 H, H10), 8.14 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, H2,6), 8.18 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, H3,5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 52.4 (+, 1 C, C10), 127.2 (+, 2 C, C3,5), 128.9 (q, 1 C, C4), 130.1 (+, 2 C, C2,6), 131.5 (q, 1 C, C1), 155.6 (q, 1 C, C11), 165.6 (q, 1 C, C7) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (61 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = -98.0 (1 N, N12,13), -10.9 (2 N, N14,15). Die Zuordnung der Signale erfolgte in Übereinstimmung mit der Literatur.^[252, 253]

IR (ATR): ν = 3155vw, 3097vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3074vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3033vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2951vw ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH3)), 2873vw ($\nu_{\text{C-H}}$ (-CH3)), 2725vw, 2621vw, 2466vw, 1708w ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1683w, 1652w, 1563w ($\delta_{\text{N-H}}$), 1499w ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat., $\nu_{\text{C=N-}}$), 1436w ($\delta_{\text{C-H}}$ (-CH3)), 1427vw ($\nu_{\text{N-C-N}}$, $\nu_{\text{C=N}}$), 1361vw ($\delta_{\text{N-H}}$), 1317vw, 1280m ($\nu_{\text{N=N}}$, $\nu_{\text{C-N}}$), 1184w, 1163w, 1150w, 1108w (Tetrazol-Gerüstschwingung), 1057w (Tetrazol-Gerüstschwingung), 1026w ($\delta_{\text{N=N}}$), 1008w, 998w, 992w ($\delta_{\text{N-C=N}}$), 958w, 863w, 828w ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (1,4-Disubst.)), 781m, 731m, 704w, 692m ($\delta_{\text{N-H}}$, $\delta_{\text{C=N=N}}$), 630vw, 512vw, 499vw, 467w, 431vw, 425vw, 420vw cm^{-1} .

LR-EI-MS (DEP, 70 eV); m/z (%): 204 [M^+] (8), 177, 176 [$\text{M}^+ - \text{N}_2$] (100), 146, 145 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$] (67), 117, 90.

6.11. Anbindung der aktivierten Säuren

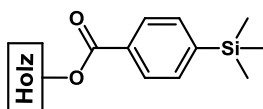
Allgemeine Arbeitsvorschrift 7 zur Modifizierung von Holzproben mit den benzotriazolyl-aktivierten Säurederivaten (111 – 119) nach KAUFMANN und NAMYSLO^[52]:*

Zur Vorbereitung wird die Holzprobe für 1 d einer Extraktion in einem Lösungsmittelgemisch aus Tol/Aceton/MeOH (4:1:1) unterzogen und im Anschluss für 6 h im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet.

Die Probe, 2 Äq. Triethylamin und 10 mol% *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin werden dann in 1 mL tr. Lösungsmittel in ein über Nacht im Trockenschrank bei 105 °C ausgeheiztes und mit Stickstoff gespültes Reaktionsgefäß gegeben. Es wird unter Stickstoffatmosphäre 2 h bei 50 °C gerührt. Es folgt die Zugabe einer Lösung von 7 mmol Benzotriazolderivat/g Holz in 1 mL tr. Lösungsmittel. Die Temperatur wird auf 70 – 120 °C erhöht und die Reaktionsmischung über 16 h – 7 d erwärmt. Anschließend wird die Mischung langsam auf RT abgekühlt und in einem Glasrichter filtriert. Die Holzprobe wird dann nacheinander mit je 50 mL THF, CHCl₃ und Et₂O gewaschen und für 6 h im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet.

Abschließend wird die Holzprobe für 1 d einer Extraktion in einem Lösungsmittelgemisch aus Tol/Aceton/MeOH (4:1:1) unterzogen, für 6 h im Trockenschrank bei 105 °C und für 1 h bei RT im Hochvakuum getrocknet.

6.11.1. Holzmodifizierung mit 1-(4-Trimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (111)

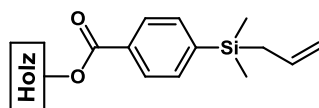


WPG: 0.1 – 43.7%.

QCO: 0.01 – 2.48 mmol/g.

ATR-IR: $\nu = 3341\text{vw}$ ($\nu_{\text{O-H}}$ (Wasserstoffbrücken)), 2951vw (s $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2895vw (as $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1719vw ($\nu_{\text{C=O}}$), 1598vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1555vw , 1507vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1450vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1420vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1387vw , 1315vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1272vw (s $\delta_{\text{C-H}}$ (SiC-H_3)), 1260vw ($\delta_{\text{C-H}}$ (SiC-H_3)), 1248vw (s $\delta_{\text{C-H}}$ (Si-CH_3), $\nu_{\text{C-O-C}}$ (Ester)), 1187vw , 1158vw , 1087w , 1055w ($\nu_{\text{C-O}}$), 1033w ($\nu_{\text{C-O}}$), 1019w (s $\nu_{\text{C-C-O}}$), 834w ($\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_3$), $\nu_{\text{Si-C}}$), 741w ($\nu_{\text{Si-C}}$), 690vw , 667vw , 624vw , 558vw , 475vw cm^{-1} .

6.11.2. Holzmodifizierung mit 1-(4-Allyldimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (112)

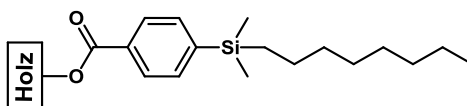


WPG: 7.2 – 62.6%.

QCO: 0.36 – 3.10 mmol/g.

ATR-IR: $\nu = 3336\text{vw}$ ($\nu_{\text{O-H}}$ (Wasserstoffbrücken)), 2954vw (s $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2895vw (as $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1719w ($\nu_{\text{C=O}}$), 1627vw ($\nu_{\text{C=C}}$ aliph.), 1598vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1556vw , 1507vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1451vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1419vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1388vw , 1315vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1271w (s $\delta_{\text{C-H}}$ (SiC-H_3)), 1252w (s $\delta_{\text{C-H}}$ (SiC-H_3), $\nu_{\text{C-O-C}}$ (Ester)), 1187vw , 1157vw , 1086w , 1054w ($\nu_{\text{C-O}}$), 1033w ($\nu_{\text{C-O}}$), 1018w (s $\nu_{\text{C-C-O}}$), 930vw , 895vw ($\delta_{\text{C-H}}$ ($=\text{CH}_2$)), 831w ($\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_3$), $\nu_{\text{Si-C}}$), 744w ($\nu_{\text{Si-C}}$), 720vw , 694vw , 653vw , 572vw , 477vw cm^{-1} .

6.11.3. Holzmodifizierung mit 1-(4-Dimethyloctylsilylbenzoyl)-benzotriazol (113)

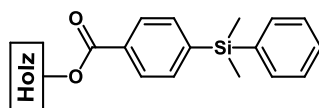


WPG: 5.5 – 50.7%.

QCO: 0.20 – 1.85 mmol/g.

ATR-IR: $\nu = 3340\text{vw}$ ($\nu_{\text{O-H}}$ (Wasserstoffbrücken)), 2954vw (s $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2920w (s $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2852vw (as $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1721w ($\nu_{\text{C=O}}$), 1598vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1556vw , 1507vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1454vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1418vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1388vw , 1314vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1271w (s $\delta_{\text{C-H}}$ (SiC-H_3)), 1248w (s $\delta_{\text{C-H}}$ (SiC-H_3)), $\nu_{\text{C-O-C}}$ (Ester), 1186vw , 1158vw , 1087w , 1056m ($\nu_{\text{C-O}}$), 1034w ($\nu_{\text{C-O}}$), 1019w (s $\nu_{\text{C-C-O}}$), 834w ($\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_3$), $\nu_{\text{Si-C}}$), 811w , 744w ($\nu_{\text{Si-C}}$), 720vw , 698vw , 664vw , 596vw , 559vw , 479vw cm^{-1} .

6.11.4. Holzmodifizierung mit 1-(4-Dimethylphenylsilylbenzoyl)-benzotriazol (114)

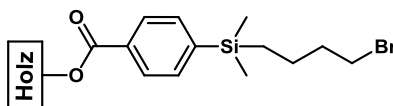


WPG: 0.6 – 60.6%.

QCO: 0.02 – 2.54 mmol/g.

ATR-IR: $\nu = 3335\text{vw}$ ($\nu_{\text{O-H}}$ (Wasserstoffbrücken)), 2950vw (s $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2895vw (as $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1718vw ($\nu_{\text{C=O}}$), 1596vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1555vw , 1507vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1450vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1426vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1387vw , 1368vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1314vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1271vw (s $\delta_{\text{C-H}}$ (SiC-H_3)), 1256vw (s $\delta_{\text{C-H}}$ (SiC-H_3)), $\nu_{\text{C-O-C}}$ (Ester), 1187vw , 1157vw , 1086vw , 1053w ($\nu_{\text{C-O}}$), 1033w ($\nu_{\text{C-O}}$), 1018w (s $\nu_{\text{C-C-O}}$), 832vw ($\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_3$), $\nu_{\text{Si-C}}$), 812vw , 779vw ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (Monosubst.)), 756vw , 743vw ($\nu_{\text{Si-C}}$), 733vw , 699vw ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (Monosubst.)), 651vw , 594vw , 559vw , 467vw cm^{-1} .

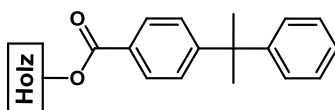
6.11.5. Holzmodifizierung mit 1-(4-(4'-Brombutyl)dimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (115)



WPG: 11.0 – 26.8%.

QCO: 0.37 – 0.91 mmol/g.

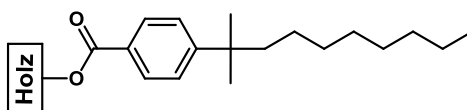
ATR-IR: $\nu = 3333\text{vw}$ ($\nu_{\text{O-H}}$ (Wasserstoffbrücken)), 2890vw (as $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1716vw ($\nu_{\text{C=O}}$), 1650vw , 1597vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1507vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1451vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1421vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1367 ($\delta_{\text{C-H}}$), 1315 ($\delta_{\text{C-H}}$), 1271vw (s $\delta_{\text{C-H}}$ (SiC-H_3)), $\nu_{\text{C-O-C}}$ (Ester), 1158vw , 1054w ($\nu_{\text{C-O}}$), 1030m ($\nu_{\text{C-O}}$), 898vw , 869vw , 834vw ($\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_3$), $\nu_{\text{Si-C}}$), 812vw , 748vw ($\nu_{\text{Si-C}}$), 697vw , 664vw , 608vw , 586vw , 557vw , 444vw cm^{-1} .

6.11.6. Holzmodifizierung mit 1-(4-(2-Cumyl)-benzoyl)-benzotriazol (116)

WPG: 10.1 – 39.6%.

QCO: 0.45 – 1.78 mmol/g.

ATR-IR: $\nu = 3344\text{vw}$ ($\nu_{\text{O-H}}$ (Wasserstoffbrücken)), 2967vw (s $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2874vw (as $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1727w ($\nu_{\text{C=O}}$), 1608vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1506vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1495vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1446vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1407vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1365vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1315vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1267w ($\nu_{\text{C-O-C}}$ (Ester)), 1187vw , 1096w , 1054w ($\nu_{\text{C-O}}$), 1030w ($\nu_{\text{C-O}}$), 1016w (s $\nu_{\text{C-C-O}}$), 854vw , 774vw ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (Monosubst.)), 762vw , 700w ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (Monosubst.)), 668vw , 616vw , 572vw , 550vw cm^{-1} .

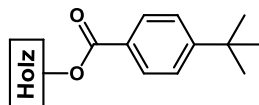
6.11.7. Holzmodifizierung mit 1-(4-(2-Methyldec-2-yl)-benzoyl)-benzotriazol (117)

WPG: 5.2 – 43.5%.

QCO: 0.23 – 1.69 mmol/g.

ATR-IR: $\nu = 3345\text{vw}$ ($\nu_{\text{O-H}}$ (Wasserstoffbrücken)), 2926vw (as $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2855vw (as $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1721vw ($\nu_{\text{C=O}}$), 1608vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1508vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1462vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1410vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1366vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1315vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1268w ($\nu_{\text{C-O-C}}$ (Ester)), 1189vw , 1157vw , 1099w , 1055w ($\nu_{\text{C-O}}$), 1033w ($\nu_{\text{C-O}}$), 1016w (s $\nu_{\text{C-C-O}}$), 899vw , 853vw , 807vw , 774vw , 706vw , 667vw , 612vw , 590vw , 559vw cm^{-1} .

6.11.8. Holzmodifizierung mit 1-(4-*tert*-Butylbenzoyl)-benzotriazol (118)

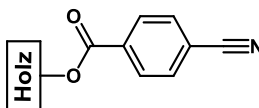


WPG: 0.4 – 41.3%.

QCO: 0.02 – 2.58 mmol/g.

ATR-IR: $\nu = 3340\text{vw}$ ($\nu_{\text{O-H}}$ (Wasserstoffbrücken)), 2958vw (s $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2904vw ($\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2869vw (as $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1720w ($\nu_{\text{C=O}}$), 1608vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1506vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1462vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1409vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1364vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1315vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1266w ($\nu_{\text{C-O-C}}$ (Ester)), 1188vw , 1096w , 1055w ($\nu_{\text{C-O}}$), 1015w (s $\nu_{\text{C-C-O}}$), 853vw , 773vw , 705vw , 665vw , 635vw , 610vw , 592vw , 578vw , 546vw , 458vw , 443vw cm^{-1} .

6.11.9. Holzmodifizierung mit 1-(4-Cyanobenzoyl)-benzotriazol (119)



WPG: 13.3 – 33.5%.

QCO: 1.03 – 2.59 mmol/g.

ATR-IR: $\nu = 3341\text{vw}$ ($\nu_{\text{O-H}}$ (Wasserstoffbrücken)), 2897vw (as $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2231vw ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), 1727w ($\nu_{\text{C=O}}$), 1609vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1506vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1452vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1406vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1370vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1311vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1263w ($\nu_{\text{C-O-C}}$ (Ester)), 1159vw , 1099w , 1055w ($\nu_{\text{C-O}}$), 1033w ($\nu_{\text{C-O}}$), 1018w (s $\nu_{\text{C-C-O}}$), 858vw , 764vw , 689vw , 668vw , 642vw , 616vw , 561vw , 544vw ($\delta_{\text{C-H}}$ arom., $\delta_{\text{C}\equiv\text{N}}$) cm^{-1} .

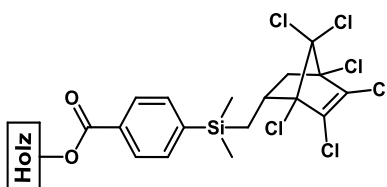
6.12. Zweitmodifizierungen von erstmodifizierten Proben

6.12.1. Zweitmodifizierung mit Hexachlorcyclopentadien (123)

Allgemeine Vorschrift 8 für [4+2]-Cycloadditionen:

Die erstmodifizierte Holzprobe wird in 2 mL **123** gegeben und bei 70 – 120 °C für 18 h – 7 d erhitzt. Anschließend wird die Mischung langsam auf RT abgekühlt und in einem Glastrichter filtriert. Die Holzprobe wird dann nacheinander mit je 50 mL THF, CHCl₃ und Et₂O gewaschen und für 6 h im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet.

Abschließend wird die Holzprobe für 1 d einer Extraktion in einem Lösungsmittelgemisch aus Tol/Aceton/MeOH (4:1:1) unterzogen, für 6 h im Trockenschrank bei 105 °C und für 1 h bei RT im Hochvakuum getrocknet.



WPG: 0.5 – 18.2%.

QCO: 0.02 – 0.67 mmol/g.

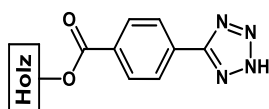
ATR-IR: $\nu = 3338\text{vw}$ ($\nu_{\text{O-H}}$ (Wasserstoffbrücken)), 2952vw (s $\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₂, -CH₃)), 2899vw (as $\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₂, -CH₃)), 1723w ($\nu_{\text{C=O}}$), 1603vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1508vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1455vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1418vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1388vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1338vw , 1315vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1253vw ($\nu_{\text{C-O-C}}$ (Ester)), 1186vw , 1162vw , 1084vw , 1053vw ($\nu_{\text{C-O}}$), 1034vw ($\nu_{\text{C-O}}$), 1019vw (s $\nu_{\text{C-C-O}}$), 912vw , 894vw , 832vw , 794vw , 746vw , 722vw , 697vw , 667vw , 646vw , 632vw , 558vw , 516vw , 480vw cm^{-1} .

6.12.2. Zweitmodifizierung mit Natriumazid (132)

Allgemeine Vorschrift 9 für 1,3-dipolaren Cycloadditionen:

Die erstmodifizierte Holzprobe wird zusammen mit 6 – 34 Moläquivalenten **132** und entsprechend 5 – 28 Moläquivalenten $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ in 2 mL **101** gegeben und bei 120 °C für 18 h – 7 d erhitzt. Anschließend wird die Mischung langsam auf RT abgekühlt und in einem Glastrichter filtriert. Die Holzprobe wird dann nacheinander mit je 50 mL THF, CHCl_3 und Et_2O gewaschen und für 6 h im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet.

Abschließend wird die Holzprobe für 1 d einer Extraktion in einem Lösungsmittelgemisch aus Tol/Aceton/MeOH (4:1:1) unterzogen, für 6 h im Trockenschrank bei 105 °C und für 1 h bei RT im Hochvakuum getrocknet.



WPG: 0.9 – 12.3%.

QCO: 0.20 – 2.85 mmol/g.

ATR-IR: $\nu = 3339\text{vw}$ ($\nu_{\text{O-H}}$ (Wasserstoffbrücken)), 3085vw, 2978vw, 2931vw (s $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2873vw (as $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2725vw ($\nu_{\text{R}_3\text{N}^+\text{H}}$), 2658vw ($\nu_{\text{R}_3\text{N}^+\text{H}}$), 2487vw, 2455vw, 1717w ($\nu_{\text{C=O}}$), 1614vw, 1579vw, 1568vw ($\delta_{\text{N-H}}$ oder $\delta_{\text{R}_3\text{N}^+\text{H}}$), 1537vw, 1505vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1449vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1423vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1370vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1310vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1265vw ($\nu_{\text{C-O-C}}$ (Ester)), 1095vw, 1055vw ($\nu_{\text{C-O}}$), 1032vw ($\nu_{\text{C-O}}$), 863vw, 780vw, 742vw, 695vw, 668vw, 610vw, 593vw, 558vw, 501vw, 465vw, 448vw cm^{-1} .

6.12.3. Zweitmodifizierung mit *n*-Butylthiol (137)

Allgemeine Vorschrift 10 für thermische Thiol-En-Reaktionen:*

Die erstmodifizierte Holzprobe und 0.1 bzw. 0.2 Moläquivalente des Initiators **143** bzw. **144**, bezogen auf die tatsächlich angebundene Masse des Reagenzes **112**, werden in 2 mL **137** gegeben und bei 70 – 120 °C für 18 h – 7 d erhitzt. Bei längeren Reaktionszeiten wird die gleiche Menge des Initiators zweimal täglich nachgegeben. Anschließend wird die Mischung

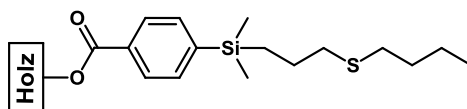
langsam auf RT abgekühlt und in einem Glastrichter filtriert. Die Holzprobe wird dann nacheinander mit je 50 mL THF, CHCl_3 und Et_2O gewaschen und für 6 h im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet.

Abschließend wird die Holzprobe für 1 d einer Extraktion in einem Lösungsmittelgemisch aus Tol/Aceton/MeOH (4:1:1) unterzogen, für 6 h im Trockenschrank bei 105 °C und für 1 h bei RT im Hochvakuum getrocknet.

Allgemeine Vorschrift 11 für photochemische Thiol-En-Reaktionen:*

Die erstmodifizierte Holzprobe und 0.1 Moläquivalente **145**, bezogen auf die tatsächlich angebundene Masse des Reagenzes **112**, werden in 2 mL **137** gegeben und unter Bestrahlung für 18 h oder 7 d erhitzt. Bei längeren Reaktionszeiten wird die gleiche Menge des Initiators zweimal täglich nachgegeben. Anschließend wird die Mischung langsam auf RT abgekühlt und in einem Glastrichter filtriert. Die Holzprobe wird dann nacheinander mit je 50 mL THF, CHCl_3 und Et_2O gewaschen und für 6 h im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet.

Abschließend wird die Holzprobe für 1 d einer Extraktion in einem Lösungsmittelgemisch aus Tol/Aceton/MeOH (4:1:1) unterzogen, für 6 h im Trockenschrank bei 105 °C und für 1 h im Hochvakuum getrocknet.



WPG: 0.2 – 14.9%.

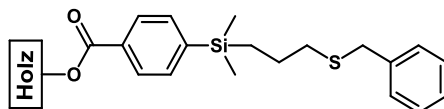
QCO: 0.02 – 1.65 mmol/g.

ATR-IR: $\nu = 3337\text{vw}$ ($\nu_{\text{O-H}}$ (Wasserstoffbrücken)), 2953vw (s $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2925vw ($\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 2871vw (as $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)), 1719vw ($\nu_{\text{C=O}}$), 1598vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1557vw , 1508vw ($\nu_{\text{C=C}}$ arom.), 1452vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1418vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1388vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1314vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1271w ($\delta_{\text{C-H}}$ (Si- CH_3), $\nu_{\text{C-O-C}}$ (Ester)), 1249w , 1187vw , 1156vw , 1087w , 1056w ($\nu_{\text{C-O}}$), 1032w , 1019w ($\nu_{\text{C-O}}$), 824w ($\delta_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), $\nu_{\text{Si-C}}$), 745w ($\nu_{\text{C-S}}$, $\nu_{\text{Si-C}}$), 720vw , 698vw , 664vw ($\nu_{\text{C-S-C}}$), 608vw , 559vw , 480vw cm^{-1} .

6.12.4. Zweitmodifizierung mit Benzylthiol (141)

Der Allgemeinen Vorschrift 10 folgend werden die erstmodifizierte Holzprobe und 0.2 Moläquivalente des Initiators **143**, bezogen auf die tatsächlich angebundene Masse des Reagenzes **112**, in 2 mL **141** gegeben und bei 70 – 120 °C für 18 h – 7 d erhitzt. Bei längeren Reaktionszeiten wird die gleiche Menge des Initiators zweimal täglich nachgegeben. Anschließend wird die Mischung langsam auf RT abgekühlt und in einem Glastrichter filtriert. Die Holzprobe wird dann nacheinander mit je 50 mL THF, CHCl₃ und Et₂O gewaschen und für 6 h im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet.

Abschließend wird die Holzprobe für 1 d einer Extraktion in einem Lösungsmittelgemisch aus Tol/Aceton/MeOH (4:1:1) unterzogen, für 6 h im Trockenschrank bei 105 °C und für 1 h bei RT im Hochvakuum getrocknet.



WPG: 10.8 – 16.5%.

QCO: 0.87 – 1.33 mmol/g.

ATR-IR: $\nu = 3343\text{vw}$ ($\nu_{\text{O-H}}$ (Wasserstoffbrücken)), 3061vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 3026vw ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2950vw ($\nu_{\text{C-H}}$ (–CH₂, –CH₃)), 2903vw ($\nu_{\text{C-H}}$ (–CH₂, –CH₃)), 1719vw ($\nu_{\text{C=O}}$), 1599vw ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1556vw , 1495vw ($\nu_{\text{C=C}}$ aromat.), 1453vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1418vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1388vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1337vw , 1315vw ($\delta_{\text{C-H}}$), 1272vw ($\delta_{\text{C-H}}$ (Si-CH₃), $\nu_{\text{C-O-C}}$ (Ester)), 1251vw , 1187vw , 1157vw , 1088w , 1054w ($\nu_{\text{C-O}}$), 1031w , 1019w ($\nu_{\text{C-O}}$), 911vw , 824w ($\delta_{\text{C-H}}$ (–CH₂, –CH₃), $\nu_{\text{Si-C}}$), 780vw ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (Monosubst.)), 746vw ($\nu_{\text{C-S}}$, $\nu_{\text{Si-C}}$), 698w ($\delta_{\text{Ar-H}}$ (Monosubst.)), 668vw ($\nu_{\text{C-S-C}}$), 617vw , 596vw , 560vw , 477vw cm^{-1} .

7. Röntgenstrukturanalytik

7.1. 1-(4-Trimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (111)

Die aktivierte Säure **111** kristallisierte aus einem Gemisch aus Dimethylsulfoxid und Wasser in der triklinen Raumgruppe P1 mit $a = 9.193(2) \text{ \AA}$, $b = 9.370(2) \text{ \AA}$, $c = 10.157(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 92.27(2)^\circ$, $\beta = 93.82(2)^\circ$, $\gamma = 116.32(2)^\circ$ und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Einzelheiten der Röntgenstrukturanalyse können der Tabelle 7.1 entnommen werden.

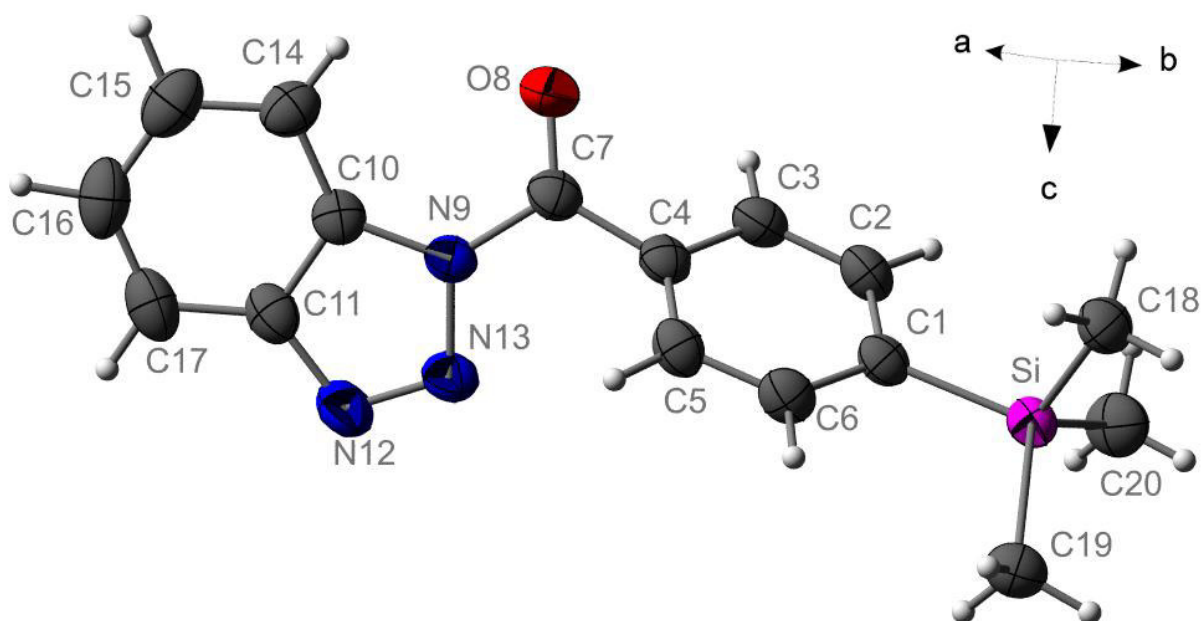


Abbildung 7.1: Röntgenstruktur von 1-(4-Trimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (**111**).

Tabelle 7.1: Kristalldaten von 1-(4-Trimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (**111**).

Empirische Formel	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OSi}$
Molmasse [g/mol]	295.41
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1 (Nr.2)
a [Å]	9.193(2)
b [Å]	9.370(2)
c [Å]	10.157(2)
α [°]	92.27(2)
β [°]	93.82(2)
γ [°]	116.32(2)

Tabelle 7.1 (Fortsetzung): Kristalldaten von 1-(4-Trimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (**111**).

Z	2
Zellvolumen [\AA^3]	780.1(7)
Ber. Dichte [g/cm^3]	1.258
Tr. Koef. (MoK_α) [mm^{-1}]	0.153
F (000) [e]	312
Temperatur [K]	293(2)
λ (MoK_α radiation) [\AA]	0.71073
$2\Theta_{\text{max}}$ [$^\circ$]	51.36
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11$, $-11 \leq k \leq 11$, $-12 \leq l \leq 11$
Unique reflections	2289
Data [refined parameters]	2289 / 636
Goodness-of-fit on F^2	1.051
R_1 ($I \geq 2\sigma(I)$)	0.0513
wR_2 ($I \geq 2\sigma(I)$)	0.1132
R_1 (all data)	0.0694
wR_2 (all data)	0.1216
Highest diff. Peak [e/\AA^3]	0.316 / -0.218

7.2. 4-Cyanobenzoessäuremethylester (**131**)

Der Methylester **131** kristallisierte aus Petrolether in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 7.377(2) \text{ \AA}$, $b = 17.112(5) \text{ \AA}$, $c = 7.220(2) \text{ \AA}$, $\beta = 115.91(2)^\circ$ und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Einzelheiten der Röntgenstrukturanalyse können der Tabelle 7.2 entnommen werden.

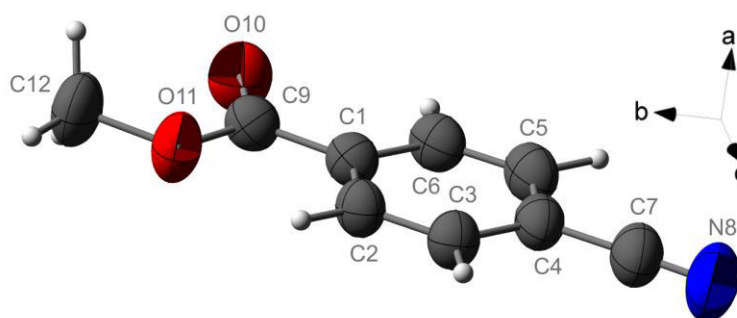
**Abbildung 7.2:** Röntgenstruktur von 4-Cyanobenzoessäuremethylester (**131**).

Tabelle 7.2: Kristalldaten von 4-Cyanobenzoesäuremethylester (**131**).

Empirische Formel	C ₉ H ₇ NO ₂
Molmasse [g/mol]	161.16
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr.14)
a [Å]	7.377(2)
b [Å]	17.112(5)
c [Å]	7.220(2)
β [°]	115.91(2)
Z	4
Zellvolumen [Å ³]	819.9(8)
Ber. Dichte [g/cm ³]	1.306
Tr. Koef. (MoK _α) [mm ⁻¹]	0.094
F (000) [e]	336
Temperatur [K]	293(2)
λ (MoK _α radiation) [Å]	0.71073
2Θ _{max} [°]	50.04
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -20 ≤ k ≤ 20, -8 ≤ l ≤ 7
Unique reflections	1169
Data [refined parameters]	1169 / 286
Goodness-of-fit on F ²	1.089
R ₁ (I ≥ 2σ(I))	0.0610
wR ₂ (I ≥ 2σ(I))	0.1202
R ₁ (all data)	0.0739
wR ₂ (all data)	0.1122
Highest diff. Peak [e/Å ³]	0.179 / -0.226

8. Anhang

8.1. Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4-Trimethylsilyl-benzoyl)-benzotriazol (111)

8.1.1. Reaktionen in tr. Dimethylformamid

Tabelle 8.1: Reaktionsparameter der Anbindungen von (111) in tr. DMF.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
45.7	89	3.9	95	70	16	12.3	0.6951	124.7 ± 11.3 ^a 88.6 ± 4.1 ^{a,c}
45.9	89	3.9	95	70	16	12.6	0.7168	124.3 ± 6.8 ^a
46.6	90	4.0	96	70	16	11.9	0.6724	n. b.
40.6	79	3.5	84	70	16	12.8	0.7266	n. b.
44.5	87	3.8	92	70	16	12.4	0.7011	n. b.
40.9	80	3.5	85	70	16	9.5	0.5409	n. b.
52.4	102	4.5	108	70	16	9.0	0.5088	142.4 ± 7.6 ^b
46.5	90	4.0	96	70	16	13.8	0.7824	138.3 ± 7.5 ^b
44.1	86	3.8	91	70	70	15.4	0.8747	133.0 ± 8.8 ^a
44.8	87	3.8	93	70	70	17.2	0.9750	134.4 ± 6.1 ^a
42.8	83	3.7	89	70	70	22.9	1.2989	126.7 ± 5.9 ^a
43.8	85	3.8	91	70	70	13.7	0.7771	127.3 ± 5.6 ^a
40.9	80	3.5	85	70	70	20.5	1.1651	133.3 ± 4.9 ^b
40.2	78	3.4	83	70	70	21.6	1.2277	143.8 ± 7.2 ^b
44.4	86	3.8	92	70	166	21.2	1.2010	127.6 ± 10.9 ^a
38.7	75	3.3	80	70	166	15.0	0.8502	124.4 ± 6.3 ^a
38.8	76	3.3	80	70	166	25.8	1.4620	140.7 ± 9.0 ^b
47.9	93	4.1	99	70	166	25.5	1.4448	136.2 ± 7.4 ^b
39.4	77	3.4	81	120	16	24.4	1.3822	127.5 ± 9.1 ^a
41.2	80	3.5	85	120	16	21.1	1.1979	129.0 ± 5.4 ^a
41.4	81	3.5	86	120	16	19.3	1.0962	n. b.

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität, ^c gepresst

Tabelle 8.1 (Fortsetzung): Reaktionsparameter der Anbindungen von (**111**) in tr. DMF.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
42.3	82	3.6	87	120	16	20.6	1.1667	n. b.
40.1	78	3.4	83	120	16	18.2	1.0327	n. b.
39.4	77	3.4	81	120	16	18.3	1.0366	n. b.
46.0	90	3.9	95	120	16	20.0	1.1345	141.1 ± 8.3 ^b
47.7	93	4.1	99	120	16	16.6	0.9395	133.8 ± 7.7 ^b
44.6	87	3.8	92	120	70	26.2	1.4881	128.6 ± 7.4 ^a
43.9	85	3.8	91	120	70	19.8	1.1242	125.5 ± 7.5 ^a
49.3	96	4.2	102	120	70	29.2	1.6569	142.6 ± 8.4 ^b
42.8	83	3.7	89	120	70	33.4	1.8953	134.2 ± 6.9 ^b
42.7	83	3.7	88	120	166	33.3	1.8865	133.7 ± 9.8 ^a
40.0	78	3.4	83	120	166	33.8	1.9145	138.6 ± 7.4 ^a
53.2	104	4.6	110	120	166	32.0	1.8127	135.0 ± 7.8 ^b
41.0	80	3.5	81	120	166	32.4	1.8402	132.4 ± 7.0 ^b

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität, ^c gepresst**Tabelle 8.2:** Reaktionsparameter der Anbindungen von (**111**) in tr. DMF mit zusätzlich definiertem Wasseranteil bei 70 °C über 16 h.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	H ₂ O [%/μL/ppm]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
36.9	72	3.2	76	0.05/1/500	8.9	0.5073	138.2 ± 7.0 ^b
39.6	77	3.4	82	0.05/1/500	9.3	0.5300	142.3 ± 7.8 ^b
37.5	73	3.2	78	0.05/1/500	7.2	0.4084	136.3 ± 10.7 ^b
37.7	73	3.2	78	0.05/1/500	6.6	0.3762	138.4 ± 9.2 ^b
41.5	81	3.6	86	0.1/2/1000	8.0	0.4511	n. b.
41.1	80	3.5	85	0.1/2/1000	8.0	0.4555	n. b.
46.3	90	4.0	96	0.1/2/1000	9.1	0.5146	n. b.
49.6	97	4.2	103	0.1/2/1000	6.0	0.3431	n. b.
42.5	83	3.6	88	0.5/10/5000	2.1	0.1201	133.6 ± 7.6 ^b
43.1	84	3.7	89	0.5/10/5000	6.5	0.3685	131.7 ± 9.7 ^b
46.6	91	4.0	96	0.5/10/5000	6.4	0.3652	141.7 ± 8.4 ^b
42.2	82	3.6	87	0.5/10/5000	6.2	0.3495	135.7 ± 10.2 ^b

^b 33% Lichtintensität

Tabelle 8.2 (Fortsetzung): Reaktionsparameter der Anbindungen von (111) in tr. DMF mit zusätzlich definiertem Wasseranteil bei 70 °C über 16 h.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	H ₂ O [%/μL/ppm]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
43.7	85	3.7	90	1/20/10000	6.9	0.3894	n. b.
41.5	81	3.6	86	1/20/10000	5.5	0.3144	n. b.
47.8	93	4.1	99	1/20/10000	4.8	0.2730	n. b.
43.9	85	3.8	91	1/20/10000	4.8	0.2714	n. b.

^b 33% Lichtintensität

Tabelle 8.3: Reaktionsparameter der Anbindungen von (111) in techn. DMF.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
42.3	82	3.6	87	70	16	6.4	0.3621
42.9	83	3.7	89	70	16	7.0	0.3967
50.8	99	4.3	105	70	16	7.1	0.4020
44.2	86	3.8	91	70	16	8.1	0.4620
40.0	78	3.4	83	70	16	8.2	0.4680
37.7	73	3.2	78	70	16	8.0	0.4514
42.7	83	3.7	88	120	16	15.5	0.8768
47.4	92	4.1	98	120	16	14.8	0.8377
46.6	91	4.0	96	120	16	13.3	0.7547
45.3	88	3.9	94	120	16	15.2	0.8641
49.1	96	4.2	102	120	16	13.6	0.7741
39.9	78	3.4	83	120	16	12.3	0.6967

8.1.2. Reaktionen in tr. Dimethylsulfoxid

Tabelle 8.4: Reaktionsparameter der Anbindungen von (111) in tr. DMSO.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
27.1	53	2.3	56	70	16	8.5	0.4814
40.8	79	3.5	84	70	16	2.7	0.1529
42.3	82	3.6	87	70	16	8.3	0.4694

Tabelle 8.4 (Fortsetzung): Reaktionsparameter der Anbindungen von (111) in tr. DMSO.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
40.9	80	3.5	85	70	16	8.1	0.4577
42.9	83	3.7	89	70	16	7.9	0.4496
43.5	85	3.7	90	70	16	6.9	0.3912
44.1	86	3.8	91	70	16	12.9	0.7332
43.4	84	3.7	90	120	16	8.1	0.4575
42.3	82	3.6	87	120	16	11.1	0.6303
50.5	98	4.3	104	120	16	5.1	0.2921
50.3	98	4.3	104	120	16	9.3	0.5301
42.6	83	3.6	88	120	16	11.0	0.6259
43.7	85	3.7	90	120	16	10.8	0.6101
43.0	84	3.7	89	120	166	7.7	0.4353
38.6	75	3.3	80	120	166	11.9	0.6760
42.2	82	3.6	87	120	166	12.3	0.6990
41.2	80	3.5	85	120	166	8.7	0.4957
41.1	80	3.5	85	120	166	11.2	0.6349
40.3	78	3.5	83	120	166	5.0	0.2815

8.1.3. Reaktionen in tr. Propylencarbonat**Tabelle 8.5:** Reaktionsparameter der Anbindungen von (111) in tr. C₃H₆CO₃.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
42.2	82	3.6	87	70	16	-0.5	-0.0269
43.6	85	3.7	90	70	16	-0.7	-0.0390
42.5	83	3.6	88	70	16	-0.5	-0.0267
42.9	83	3.7	89	70	16	-0.2	-0.0132
43.5	85	3.7	90	70	16	-0.2	-0.0130
49.2	96	4.2	102	70	16	-0.6	-0.0346
47.1	92	4.0	97	120	16	-1.1	-0.0602
42.7	83	3.7	88	120	16	-0.5	-0.0266

Tabelle 8.5 (Fortsetzung): Reaktionsparameter der Anbindungen von (111) in tr. $C_3H_6CO_3$.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
49.1	96	4.2	102	120	16	-0.8	-0.0462
43.2	84	3.7	89	120	16	0.0	0.0000
44.3	86	3.8	92	120	16	0.2	0.0128
41.5	81	3.6	86	120	16	1.2	0.0683

8.1.4. Reaktionen in tr. Dimethylcarbonat

Tabelle 8.6: Reaktionsparameter der Anbindungen von (111) in tr. Me_2CO_3 .

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
41.1	80	3.5	85	70	16	10.0	0.5659	133.4 ± 5.0 ^a
46.2	90	4.0	96	70	16	11.7	0.6630	133.0 ± 5.5 ^a
40.1	78	3.4	83	70	16	7.5	0.4244	135.3 ± 7.0 ^a
43.8	85	3.8	91	70	16	10.0	0.5699	131.7 ± 5.7 ^a
37.7	73	3.2	78	70	16	10.1	0.5718	131.5 ± 7.8 ^a
47.1	92	4.0	97	70	16	8.7	0.4938	136.4 ± 6.5 ^a
41.2	80	3.5	85	120	166	4.9	0.2754	n. b.
44.0	86	3.8	91	120	166	4.3	0.2450	n. b.
42.1	82	3.6	87	120	166	5.7	0.3234	n. b.
50.8	99	4.3	105	120	166	6.1	0.3462	n. b.
48.8	95	4.2	101	120	166	4.1	0.2325	n. b.
50.5	98	4.3	104	120	166	4.2	0.2359	n. b.

^a 20% Lichtintensität

8.1.5. Reaktionen in tr. Nitromethan

Tabelle 8.7: Reaktionsparameter der Anbindungen in von (111) tr. $MeNO_2$.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
48.6	95	4.2	100	70	16	0.4	0.0233
42.8	83	3.7	89	70	16	0.5	0.0265

Tabelle 8.7 (Forsetzung): Reaktionsparameter der Anbindungen in von (111) tr. MeNO₂.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
45.2	88	3.9	93	70	16	0.0	0.0000
38.0	74	3.3	79	70	16	0.5	0.0299
38.1	74	3.3	79	70	16	0.2	0.0149
48.0	93	4.1	99	70	16	0.2	0.0118

8.1.6. Reaktionen in tr. 2-Butanon**Tabelle 8.8:** Reaktionsparameter der Anbindungen von (111) in tr. 2-Butanon.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
37.0	72	3.2	77	70	16	-0.3	-0.0153
44.9	87	3.8	93	70	16	0.7	0.0379
47.4	92	4.1	98	70	16	-0.2	-0.0120
42.4	83	3.6	88	70	16	0.0	0.0000
43.5	85	3.7	90	70	16	0.0	0.0000
37.5	73	3.2	78	70	16	-0.5	-0.0302

8.1.7. Reaktionen in tr. Ethylenglycol**Tabelle 8.9:** Reaktionsparameter der Anbindungen von (111) in tr. Ethylenglycol.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
38.0	74	3.3	79	70	16	-0.7	-0.0448
41.0	80	3.5	85	70	16	-1.0	-0.0553
36.7	71	3.1	76	70	16	-1.6	-0.0527
42.8	83	3.7	89	70	16	-0.9	-0.0530
45.0	88	3.9	93	70	16	-1.3	-0.0756
40.1	78	3.4	83	70	16	-1.7	-0.0990
40.7	79	3.5	84	120	16	-3.7	-0.2091
47.1	92	4.0	97	120	16	-2.8	-0.1566

Tabelle 8.9 (Fortsetzung): Reaktionsparameter der Anbindungen von (111) in tr. Ethylenglycol.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
42.2	82	3.6	87	120	16	-3.1	-0.1748
47.7	93	4.1	99	120	16	-2.5	-0.1427
40.5	79	3.5	84	120	16	-2.5	-0.1401
42.7	83	3.7	88	120	16	-2.8	-0.1594

8.1.8. Reaktionen im Multigramm-Maßstab

Tabelle 8.10: Reaktionsparameter der Anbindungen von (111) im Multigramm-Maßstab bei 120 °C in tr. DMF.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	t	WPG [%]	QCO [mmol/g]
0.93	1.82	80	1.93	5 min	7.2	0.4093
0.97	1.90	83	2.01	5 min	9.7	0.5503
0.96	1.87	82	1.98	5 min	0.3	0.0189
0.93	1.80	79	1.92	5 min	0.1	0.0080
0.98	1.91	84	2.03	7 min	-0.7	-0.0399
1.02	1.99	88	2.12	7 min	0.0	0.0017
1.04	2.02	89	2.14	10 min	0.1	0.0049
1.00	1.94	85	2.06	10 min	1.4	0.0813
0.97	1.90	83	2.01	15 min	11.9	0.6726
1.08	2.10	92	2.23	15 min	11.7	0.6610
1.00	1.94	85	2.06	15 min	3.0	0.1722
0.97	1.89	83	2.01	15 min	4.6	0.2629
0.97	1.88	83	2.00	22 min	3.1	0.1768
0.99	1.93	85	2.05	22 min	4.6	0.2604
0.95	1.85	81	1.97	25 min	4.4	0.2470
0.96	1.87	82	1.99	25 min	5.9	0.3368
0.93	1.82	80	1.93	5 min	7.2	0.4093
0.97	1.90	83	2.01	5 min	9.7	0.5503
0.96	1.87	82	1.98	5 min	0.3	0.0189
0.93	1.80	79	1.92	5 min	0.1	0.0080

Tabelle 8.10 (Fortsetzung): Reaktionsparameter der Anbindungen von (111) im Multigramm-Maßstab bei 120 °C in tr. DMF.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	t	WPG [%]	QCO [mmol/g]
0.98	1.91	84	2.03	7 min	-0.7	-0.0399
1.02	1.99	88	2.12	7 min	0.0	0.0017
1.04	2.02	89	2.14	10 min	0.1	0.0049
1.00	1.94	85	2.06	10 min	1.4	0.0813
0.97	1.90	83	2.01	15 min	11.9	0.6726
1.08	2.10	92	2.23	15 min	11.7	0.6610
1.00	1.94	85	2.06	15 min	3.0	0.1722
0.97	1.89	83	2.01	15 min	4.6	0.2629
0.97	1.88	83	2.00	22 min	3.1	0.1768
0.99	1.93	85	2.05	22 min	4.6	0.2604
0.95	1.85	81	1.97	25 min	4.4	0.2470
0.96	1.87	82	1.99	25 min	5.9	0.3368
0.96	1.86	82	1.98	30 min	9.4	0.5317
0.98	1.91	84	2.03	30 min	9.9	0.5590
0.97	1.89	83	2.01	30 min	9.6	0.5455
0.96	1.88	82	1.99	30 min	9.9	0.5624
1.04	2.02	89	2.15	45 min	8.7	0.4941
1.04	2.02	89	2.15	45 min	9.6	0.5442
0.93	1.80	79	1.91	45 min	11.2	0.6341
1.00	1.95	86	2.07	45 min	10.9	0.6197
0.96	1.86	82	1.98	60 min	13.3	0.7542
0.96	1.87	82	1.99	60 min	14.7	0.8355
1.00	1.94	85	2.06	60 min	8.9	0.5035
0.96	1.87	82	1.99	60 min	17.2	0.9737
0.94	1.83	81	1.95	75 min	22.6	1.2802
1.00	1.94	85	2.06	75 min	10.6	0.6003
0.98	1.91	84	2.03	75 min	14.2	0.8056
0.78	1.51	66	1.61	75 min	13.3	0.7558
0.94	1.83	80	1.94	90 min	14.8	0.8393
1.00	1.95	86	2.07	90 min	13.9	0.7892
0.98	1.91	84	2.03	105 min	16.0	0.9099
0.99	1.92	84	2.04	105 min	14.0	0.7935

Tabelle 8.10 (Fortsetzung): Reaktionsparameter der Anbindungen von (111) im Multigramm-Maßstab bei 120 °C in tr. DMF.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	t	WPG [%]	QCO [mmol/g]
1.00	1.95	85	2.07	16 h	43.7	2.4783
0.97	1.90	83	2.01	16 h	42.2	2.3961

8.2. Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4-Allyldimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (112)

8.2.1. Reaktionen in tr. Dimethylformamid

Tabelle 8.11: Reaktionsparameter und Ergebnisse der Anbindungen von (112) in tr. DMF.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
44.2	86	3.8	99	70	16	7.2	0.3578	123.6 ± 10.6 ^a
42.9	83	3.7	97	70	16	11.0	0.5415	121.8 ± 4.4 ^a
45.0	88	3.9	101	70	16	10.9	0.5382	140.1 ± 5.6 ^b
36.8	72	3.2	83	70	16	9.8	0.4835	141.8 ± 9.3 ^b
41.3	80	3.5	93	70	70	23.0	1.1369	121.8 ± 8.3 ^a
40.0	78	3.4	90	70	70	19.0	0.9391	120.3 ± 10.7 ^a
44.9	87	3.8	101	70	70	18.9	0.9357	137.3 ± 6.7 ^b
39.0	76	3.3	88	70	70	17.9	0.8871	130.0 ± 11.4 ^b
39.4	77	3.4	89	70	166	27.4	1.3548	126.7 ± 9.1 ^a
45.1	88	3.9	101	70	166	21.3	1.0521	125.0 ± 4.4 ^a
39.6	77	3.4	89	70	166	21.2	1.0484	136.1 ± 9.9 ^b
39.7	77	3.4	89	70	166	21.4	1.0583	138.4 ± 4.8 ^b
41.3	80	3.5	93	120	16	18.7	0.9260	136.4 ± 7.9 ^b 126.3 ± 6.3 ^a
37.1	72	3.2	102	120	16	20.1	0.9933	141.9 ± 6.8 ^b 136.4 ± 7.2 ^a
55.8	109	4.8	126	120	70	17.9	0.8858	141.8 ± 7.4 ^b
42.7	83	3.7	96	120	70	24.4	1.2038	134.7 ± 6.8 ^b

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität

Tabelle 8.11 (Fortsetzung): Reaktionsparameter und Ergebnisse der Anbindungen von (112) in tr. DMF.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
45.9	89	3.9	103	120	70	32.5	1.6045	136.1 ± 5.7 ^a
49.9	97	4.3	112	120	70	30.3	1.4957	136.2 ± 9.4 ^a
42.8	83	3.7	96	120	166	37.1	1.8362	127.7 ± 8.5 ^a
41.7	81	3.6	94	120	166	28.3	1.2987	123.6 ± 12.2 ^a
45.9	89	3.9	103	120	166	40.7	2.0141	136.4 ± 23.9 ^a
41.1	80	3.5	92	120	166	22.4	1.1064	145.7 ± 10.6 ^a
43.8	85	3.8	99	120	166	25.1	1.2413	n. b.
50.8	99	4.3	114	120	166	30.5	1.5081	n. b.
49.8	97	4.3	112	120	166	40.0	1.9751	n. b.
42.2	82	3.6	95	120	166	32.7	1.6163	145.8 ± 6.8 ^a
47.3	92	4.0	106	120	166	42.5	2.1004	155.5 ± 17.8 ^a
42.6	83	3.6	96	120	166	33.6	1.6592	146.1 ± 8.3 ^a
46.4	90	4.0	104	120	166	32.5	1.6085	140.2 ± 8.2 ^a
45.7	89	3.9	103	120	166	25.4	1.2546	141.9 ± 7.1 ^b
39.5	77	3.4	89	120	166	31.4	1.5516	136.5 ± 7.6 ^b
48.6	95	4.2	109	120	166	40.7	2.0137	139.9 ± 4.7 ^b
45.3	88	3.9	102	120	166	38.0	1.8767	138.8 ± 9.6 ^b
42.1	82	3.6	95	120	166	29.9	1.4793	142.3 ± 11.7 ^b
39.9	78	3.4	90	120	166	36.1	1.7838	140.2 ± 8.6 ^b
52.8	103	4.5	119	120	166	27.5	1.3574	142.2 ± 8.4 ^b
61.1	119	5.2	137	120	166	30.0	1.4804	139.9 ± 8.2 ^b
41.0	80	3.5	92	120	166	25.4	1.2538	141.3 ± 6.5 ^b
45.4	88	3.9	102	120	166	34.6	1.7093	144.5 ± 7.0 ^b
39.9	78	3.4	90	120	166	33.6	1.6600	146.5 ± 6.6 ^b
37.4	73	3.2	84	120	166	36.9	1.8238	128.5 ± 9.7 ^b
36.7	71	3.1	83	120	166	30.0	1.4815	116.9 ± 10.8 ^b
47.3	92	4.1	106	120	166	25.6	1.2644	150.8 ± 8.9 ^b
37.4	73	3.2	84	120	166	31.3	1.5462	137.2 ± 9.4 ^b
44.2	86	3.8	99	120	166	28.3	1.3978	129.4 ± 9.8 ^b
40.0	78	3.4	90	120	166	14.0	0.6920	n. b.
42.1	82	3.6	95	120	166	12.5	0.6340	n. b.

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität

Tabelle 8.11 (Fortsetzung): Reaktionsparameter und Ergebnisse der Anbindungen von (112) in tr. DMF.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
49.0	95	4.2	110	120	166	10.0	0.4943	n. b.
44.6	87	3.8	100	120	166	11.4	0.5652	n. b.
42.2	82	3.6	95	120	166	8.5	0.4217	n. b.
40.7	79	3.5	92	120	166	8.1	0.4008	n. b.
39.0	76	3.3	88	120	166	31.0	1.5335	139.2 ± 7.4 ^b
41.0	80	3.5	92	120	166	26.8	1.3261	139.9 ± 6.0 ^b
42.7	83	3.7	96	120	166	27.4	1.3543	129.4 ± 4.6 ^b
44.3	86	3.8	100	120	166	26.2	1.2942	134.4 ± 5.4 ^b
44.8	87	3.8	101	120	166	25.4	1.2577	142.3 ± 6.6 ^b
49.2	96	4.2	111	120	166	17.9	0.8841	133.3 ± 5.9 ^b
43.8	85	3.8	99	120	166	36.5	1.8055	106.5 ± 12.4 ^b
42.7	83	3.7	96	120	166	33.3	1.6437	121.0 ± 7.4 ^b
35.1	68	3.0	79	120	166	37.9	1.8729	n. b.
35.3	69	3.0	79	120	166	24.9	1.2322	n. b.
41.2	80	3.5	93	120	166	32.5	1.6076	137.5 ± 11.9 ^b
39.7	77	3.4	89	120	166	38.3	1.8924	141.2 ± 4.7 ^b
41.1	81	3.5	93	120	166	37.4	1.8505	140.3 ± 7.8 ^b
46.1	90	3.9	104	120	166	40.8	2.0157	n. b.
45.8	89	3.9	103	120	166	37.3	1.8454	n. b.
40.4	79	3.5	91	120	166	62.6	3.0953	n. b.
43.5	85	3.7	98	120	166	50.3	2.4884	n. b.
42.9	83	3.7	97	120	166	35.2	1.7397	n. b.
46.7	91	4.0	105	120	166	29.8	1.4712	n. b.
42.7	83	3.7	96	120	166	34.7	1.7132	n. b.
37.3	73	3.2	84	120	166	28.4	1.4046	n. b.
46.9	91	4.0	106	120	166	35.6	1.7600	n. b.
44.7	87	3.8	101	120	166	36.7	1.8134	n. b.
40.3	78	3.5	91	120	166	32.0	1.5822	n. b.

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität

8.3. Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4-Dimethyloctylsilylbenzoyl)-benzotriazol (113)

8.3.1. Reaktionen in tr. Dimethylformamid

Tabelle 8.12: Reaktionsparameter der Anbindungen von (113).

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	113 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
45.2	88	3.9	125	70	16	6.6	0.2418	129.7 ± 8.0 ^a
40.4	79	3.5	111	70	16	8.2	0.2976	123.1 ± 8.0 ^a
49.3	96	4.2	136	70	16	5.5	0.1995	142.1 ± 4.9 ^b
40.8	79	3.5	112	70	16	6.9	0.2500	144.3 ± 7.8 ^b
43.6	85	3.7	120	70	70	22.9	0.8356	128.6 ± 6.5 ^a
46.4	90	4.0	128	70	70	21.8	0.7931	129.3 ± 5.9 ^a
45.2	88	3.9	125	70	70	14.6	0.5320	147.2 ± 5.7 ^b
39.9	78	3.4	110	70	70	26.8	0.9771	150.3 ± 7.0 ^b
51.6	100	4.4	142	70	166	24.8	0.9038	132.7 ± 5.5 ^a
50.2	98	4.3	138	70	166	28.7	1.0451	134.7 ± 3.5 ^a
45.3	88	3.9	125	70	166	16.1	0.5871	145.6 ± 8.4 ^b
40.7	79	3.5	112	70	166	22.4	0.8146	154.3 ± 4.2 ^b 107.2 ± 8.5 ^a
37.1	72	3.2	102	120	16	18.3	0.6678	144.3 ± 12.0 ^b
38.9	76	3.3	106	120	16	13.6	0.4964	151.1 ± 6.8 ^b
41.8	81	3.6	115	120	16	13.4	0.4881	137.9 ± 7.9 ^a
47.0	91	4.0	129	120	16	17.4	0.6357	139.5 ± 5.2 ^a
42.2	82	3.6	116	120	70	27.0	0.9842	142.6 ± 5.7 ^b 151.0 ± 5.0 ^b
55.1	107	4.7	152	120	70	40.8	1.4878	148.2 ± 3.4 ^a 120.8 ± 10.2 ^{a,c}
46.1	90	3.9	127	120	70	19.5	0.7113	135.9 ± 8.2 ^a
43.1	84	3.7	119	120	70	26.0	0.9468	137.1 ± 6.7 ^a
42.1	82	3.6	116	120	166	43.5	1.5837	141.6 ± 8.7 ^a
42.4	83	3.6	149	120	166	50.7	1.8475	138.7 ± 8.7 ^a
40.8	79	3.5	112	120	166	29.4	1.0716	147.7 ± 5.1 ^b
43.4	84	3.7	120	120	166	26.5	0.9654	142.8 ± 5.8 ^b

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität, ^c gepresst

Tabelle 8.12 (Fortsetzung): Reaktionsparameter der Anbindungen von (113).

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	113 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
40.4	79	3.5	111	120	166	18.1	0.6583	138.5 ± 5.8 ^b
43.9	85	3.8	121	120	166	16.4	0.5976	146.3 ± 4.3 ^b

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität, ^c gepresst

8.4. Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4-Dimethylphenyl-silylbenzoyl)-benzotriazol (114)

8.4.1. Reaktionen in tr. Dimethylformamid

Tabelle 8.13: Reaktionsparameter der Anbindungen von (114).

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	114 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
40.5	79	3.5	101	70	16	12.6	0.5283	121.4 ± 7.0 ^a
47.1	92	4.0	118	70	16	11.0	0.4632	121.5 ± 8.6 ^a
41.2	80	3.5	103	70	16	8.7	0.5454	125.0 ± 11.1 ^b
40.3	78	3.5	101	70	16	8.2	0.5111	124.3 ± 11.9 ^b
46.4	90	4.0	116	70	70	22.4	0.9404	132.2 ± 8.8 ^a
43.9	85	3.8	110	70	70	15.3	0.6403	121.3 ± 9.0 ^a
40.1	78	3.4	100	70	70	36.4	1.5275	126.7 ± 8.8 ^b
42.6	83	3.6	106	70	70	25.6	1.0760	129.7 ± 9.6 ^b
44.3	86	3.8	111	70	166	23.3	0.9775	125.1 ± 11.6 ^a
42.3	82	3.6	106	70	166	24.3	1.0195	126.2 ± 7.6 ^a
47.0	91	4.0	118	70	166	29.6	1.2408	139.9 ± 7.7 ^b
40.6	79	3.5	102	70	166	29.1	1.2194	125.9 ± 10.3 ^b
47.0	91	4.0	118	120	16	21.5	0.9016	136.7 ± 10.3 ^b
37.5	73	3.2	94	120	16	20.0	0.8391	134.0 ± 11.2 ^b
47.9	93	4.1	120	120	16	13.6	0.5693	128.0 ± 7.8 ^a
41.7	81	3.6	104	120	16	17.0	0.7143	122.3 ± 11.8 ^a
43.3	84	3.7	108	120	70	34.9	1.4631	138.2 ± 10.0 ^b

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität

Tabelle 8.13 (Fortsetzung): Reaktionsparameter der Anbindungen von (114).

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	114 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
41.1	80	3.5	103	120	70	31.4	1.3168	135.5 ± 6.7 ^b
48.4	94	4.1	121	120	70	17.1	0.7195	127.5 ± 9.4 ^a
41.8	81	3.6	105	120	70	16.5	0.6926	120.7 ± 8.8 ^a
39.8	77	3.4	100	120	166	25.9	1.0858	129.3 ± 7.2 ^a
37.2	72	3.2	93	120	166	16.4	0.6880	n. b.
40.6	97	3.5	102	120	166	19.7	0.8267	126.7 ± 9.0 ^a
36.3	71	3.1	91	120	166	18.7	0.7859	128.8 ± 8.6 ^a
39.3	76	3.4	98	120	166	60.6	2.5408	133.3 ± 6.7 ^b
51.5	100	4.4	129	120	166	25.8	1.0835	131.6 ± 5.0 ^b
39.3	76	3.4	98	120	166	-0.3	-0.0107	n. b.
44.0	86	3.8	110	120	166	28.4	1.1919	128.5 ± 5.8 ^a
46.1	90	3.9	115	120	166	26.7	1.1194	131.2 ± 8.5 ^a
41.7	81	3.6	104	120	166	28.3	1.1872	129.8 ± 6.8 ^a
42.7	83	3.7	107	120	166	32.6	1.3657	135.6 ± 6.7 ^a

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität**8.4.2. Reaktionen im Multigramm-Maßstab****Tabelle 8.14:** Reaktionsparameter der Anbindungen von (114) im Multigramm-Maßstab bei 120 °C in tr. DMF.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	114 [mg]	t	WPG [%]	QCO [mmol/g]
0.96	1.88	82	2.41	5 min	-0.4	-0.0152
1.00	1.94	85	2.49	5 min	-0.6	-0.0232
1.00	1.94	85	2.49	7 min	-1.2	-0.0493
1.00	1.94	85	2.49	7 min	-1.7	-0.0725
1.00	1.95	86	2.51	10 min	-0.6	-0.0247
1.05	2.05	90	2.63	10 min	0.9	0.0375
0.98	1.91	84	2.46	12 min	1.1	0.0448
1.02	1.96	87	2.54	12 min	3.4	0.1410
0.94	1.83	80	2.35	15 min	1.4	0.0603
1.05	2.04	90	2.63	15 min	3.2	0.1355
0.95	1.85	81	2.37	15 min	0.6	0.0248

Tabelle 8.14 (Fortsetzung): Reaktionsparameter der Anbindungen von (114) im Multigramm-Maßstab bei 120 °C in tr. DMF.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	114 [mg]	t	WPG [%]	QCO [mmol/g]
1.02	1.97	86	2.53	15 min	3.2	0.1325
1.00	1.94	85	2.49	17 min	3.1	0.1320
0.95	1.84	81	2.37	17 min	5.4	0.2264
0.97	1.89	83	2.43	20 min	4.3	0.1811
0.99	1.93	85	2.48	20 min	0.9	0.0365
1.01	1.96	86	2.52	20 min	1.8	0.0746
1.09	2.12	93	2.73	20 min	2.8	0.1186
0.97	1.87	82	2.40	20 min	3.7	0.1567
1.05	2.03	89	2.62	20 min	-1.1	-0.0478
0.98	1.91	84	2.45	25 min	5.3	0.2226
0.96	1.87	82	2.40	25 min	4.5	0.1869
0.98	1.91	84	2.46	30 min	3.2	0.1353
1.03	2.00	88	2.57	30 min	4.3	0.1794
1.02	1.98	87	2.55	45 min	4.1	0.1728
0.99	1.91	84	2.46	45 min	5.1	0.2159
0.98	1.90	84	2.45	60 min	5.3	0.2215
1.06	2.06	91	2.65	60 min	4.5	0.2059
0.95	1.85	81	2.38	75 min	5.0	0.2087
1.03	2.00	88	2.57	75 min	5.8	0.2416
1.07	2.08	91	2.67	90 min	6.5	0.2734
0.98	1.91	84	2.45	90 min	7.2	0.3001
1.01	1.96	86	2.52	95 min	5.8	0.2451
0.98	1.91	84	2.46	95 min	6.5	0.2721
0.94	1.83	80	2.35	105 min	8.7	0.3640
0.99	1.93	85	2.48	105 min	6.9	0.2874
0.98	1.91	84	2.45	105 min	2.3	0.0950
1.00	1.94	85	2.50	105 min	5.7	0.2377
1.01	1.97	86	2.53	105 min	8.6	0.3614
1.03	2.00	88	2.57	2 h	5.2	0.2199
1.02	1.98	87	2.55	2 h	5.9	0.2465
1.01	1.97	86	2.53	2 h	7.4	0.3086
0.97	1.88	83	2.42	2 h	8.4	0.3529

8.5. Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4-(4'-Brom-butyl)-dimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (115)

8.5.1. Reaktionen in tr. Dimethylformamid

Tabelle 8.15: Reaktionsparameter der Anbindungen von (115).

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	115 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
41.6	90	3.9	134	70	16	14.5	0.4906	126.4 ± 12.0 ^b
48.0	93	4.1	140	70	16	11.0	0.3727	119.2 ± 9.9 ^b
48.8	95	4.2	142	70	16	11.9	0.4012	110.4 ± 6.2 ^a
40.9	80	3.5	119	70	16	12.5	0.4209	104.6 ± 9.5 ^a
38.4	75	3.3	112	70	70	15.6	0.5274	123.3 ± 7.9 ^b
39.7	77	3.4	116	70	70	21.4	0.7227	120.1 ± 10.7 ^b
42.0	82	3.6	122	70	70	22.9	0.7715	113.6 ± 6.0 ^a
46.7	91	4.0	136	70	70	22.5	0.7589	123.4 ± 6.4 ^a
40.0	78	3.4	117	70	166	20.3	0.6835	122.3 ± 7.9 ^b
46.4	90	4.0	135	70	166	22.0	0.7420	132.5 ± 10.8 ^b
45.1	88	3.9	131	70	166	22.0	0.7409	116.9 ± 8.6 ^a
42.1	82	3.6	123	70	166	26.8	0.9060	108.7 ± 5.6 ^a
42.7	83	3.7	124	120	16	19.2	0.6482	125.6 ± 12.4 ^b
44.5	87	3.8	130	120	16	16.4	0.5537	123.1 ± 9.8 ^b
41.6	81	3.7	121	120	16	17.1	0.5761	110.2 ± 6.2 ^a
43.1	84	3.7	126	120	16	16.0	0.5404	106.8 ± 12.6 ^a
37.8	74	3.2	110	120	70	15.5	0.5220	127.9 ± 10.3 ^b
39.4	77	3.4	115	120	70	23.1	0.7796	129.3 ± 9.8 ^b
45.1	88	3.9	131	120	70	23.3	0.7858	102.2 ± 8.1 ^a
45.0	88	3.9	131	120	70	24.4	0.8251	105.5 ± 8.8 ^a
48.4	94	4.1	141	120	166	26.0	0.8780	125.3 ± 10.8 ^b
39.8	77	3.4	116	120	166	22.3	0.7540	115.9 ± 7.4 ^b
								130.1 ± 9.6 ^b
46.9	91	4.0	137	120	166	19.6	0.6625	110.8 ± 17.3 ^a
								n. b. ^{a,c}
38.5	75	3.3	112	120	166	22.9	0.7717	118.7 ± 7.0 ^b
								106.8 ± 11.4 ^a

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität, ^c gepresst

8.6. Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4-(2-Cumyl)-benzoyl)-benzotriazol (116)

8.6.1. Reaktionen in tr. Dimethylformamid

Tabelle 8.16: Reaktionsparameter der Anbindungen von (116).

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	116 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
42.7	83	3.7	102	70	16	10.1	0.4531	117.5 ± 9.3 ^a
39.4	77	3.4	94	70	16	10.2	0.4567	124.2 ± 10.5 ^a
43.9	85	3.8	105	70	16	10.3	0.4612	118.1 ± 6.2 ^a
42.7	83	3.7	102	70	16	11.7	0.5268	123.6 ± 6.8 ^a
44.9	87	3.8	107	70	70	21.4	0.9619	118.4 ± 11.3 ^a
44.0	86	3.8	105	70	70	24.3	1.0941	121.7 ± 5.5 ^a
42.0	82	3.6	100	70	70	20.5	0.9212	125.9 ± 7.1 ^a
42.0	82	3.6	100	70	70	21.9	0.9855	117.4 ± 6.6 ^a
45.2	88	3.9	79	70	166	36.1	1.6224	117.4 ± 7.0 ^a
44.7	87	3.8	78	70	166	39.6	1.7841	126.6 ± 7.2 ^a
42.0	82	3.6	100	70	166	27.1	1.2211	127.7 ± 10.5 ^a
41.3	80	3.5	99	70	166	31.0	1.3943	121.6 ± 9.3 ^a
43.7	85	3.7	104	120	16	16.7	0.7515	116.3 ± 8.1 ^a
43.1	84	3.7	103	120	16	22.3	1.0021	125.1 ± 10.7 ^a
44.9	87	3.8	107	120	16	20.9	0.9419	125.3 ± 7.9 ^a
45.3	88	3.9	108	120	16	17.9	0.8044	119.0 ± 10.5 ^a
43.3	84	3.7	103	120	70	36.5	1.6416	123.6 ± 9.0 ^a
44.8	87	3.8	107	120	70	34.4	1.5465	128.6 ± 7.4 ^a
39.5	77	3.4	94	120	70	33.2	1.4920	127.7 ± 6.2 ^a
41.7	81	3.6	100	120	70	31.2	1.4025	120.4 ± 5.8 ^a
39.4	77	3.4	94	120	166	39.3	1.7699	122.5 ± 11.3 ^a
38.4	75	3.3	92	120	166	33.9	1.5231	123.0 ± 13.0 ^a
39.9	78	3.4	95	120	166	34.3	1.5447	122.5 ± 5.4 ^a
36.8	72	3.2	88	120	166	38.3	1.7238	123.6 ± 10.3 ^a

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität

8.7. Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4-(2-Methyldec-2-yl)-benzoyl)-benzotriazol (117)

8.7.1. Reaktionen in tr. Dimethylformamid

Tabelle 8.17: Reaktionsparameter der Anbindungen von (117).

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	117 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
42.9	83	3.7	113	70	16	5.8	0.2255	134.7 ± 8.8 ^a
49.9	97	4.3	132	70	16	5.2	0.2016	131.3 ± 6.7 ^a
45.3	88	3.9	120	70	16	7.9	0.3076	132.1 ± 6.6 ^a
43.8	85	3.8	116	70	16	7.5	0.2916	127.0 ± 10.1 ^a
43.9	85	3.8	116	70	70	15.3	0.5907	137.9 ± 6.1 ^a
42.7	83	3.7	113	70	70	16.9	0.6526	142.0 ± 6.1 ^a
45.3	88	3.9	120	70	70	17.7	0.6835	142.0 ± 5.1 ^a
41.4	81	3.5	109	70	70	18.1	0.7011	138.7 ± 5.8 ^a
42.0	82	3.6	111	70	166	19.0	0.7372	142.7 ± 5.3 ^a
47.1	92	4.0	124	70	166	24.4	0.9449	141.5 ± 5.1 ^a
41.7	81	3.6	110	70	166	35.7	1.3828	149.7 ± 6.0 ^a
40.6	79	3.5	107	70	166	23.2	0.8960	140.0 ± 6.0 ^a
45.3	88	3.9	120	120	16	11.9	0.4613	140.2 ± 4.8 ^a
50.7	99	4.3	134	120	16	15.4	0.5878	136.6 ± 6.8 ^a
50.5	98	4.3	133	120	16	16.6	0.6437	136.4 ± 7.4 ^a
43.8	85	3.8	116	120	16	14.8	0.5743	138.3 ± 3.4 ^a
40.5	79	3.5	107	120	70	33.8	1.3092	145.3 ± 4.6 ^a
45.2	88	3.9	119	120	70	38.5	1.4898	144.4 ± 5.7 ^a
41.8	81	3.6	110	120	70	30.1	1.1665	141.0 ± 6.1 ^a
46.2	90	4.0	122	120	70	33.8	1.3068	142.8 ± 5.6 ^a
44.8	87	3.8	118	120	166	31.3	1.2094	126.8 ± 10.3 ^a
42.8	83	3.7	113	120	166	40.7	1.5734	147.7 ± 5.0 ^a
42.6	83	3.6	113	120	166	28.4	1.0993	137.4 ± 6.5 ^a
45.7	89	3.9	121	120	166	43.5	1.6852	142.2 ± 4.9 ^a

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität

8.8. Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4-*tert*-Butylbenzoyl)-benzotriazol (118)

8.8.1. Reaktionen in tr. Dimethylformamid

Tabelle 8.18: Reaktionsparameter der Anbindungen von (118).

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	1181 11 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
43.7	85	3.7	85	70	16	8.5	0.5285	117.5 ± 10.9 ^a
42.6	83	3.6	83	70	16	9.6	0.6007	129.4 ± 10.3 ^a
41.0	80	3.5	80	70	16	5.1	0.2149	130.0 ± 9.2 ^b
42.3	83	3.6	83	70	16	6.1	0.2579	133.0 ± 11.3 ^b
45.3	88	3.9	89	70	70	13.7	0.8543	134.5 ± 10.0 ^a
42.8	83	3.7	84	70	70	13.3	0.8313	122.4 ± 7.0 ^a
44.6	87	3.8	87	70	70	16.8	1.0497	104.8 ± 10.7 ^a
46.0	90	3.9	90	70	70	18.5	1.1534	121.9 ± 7.9 ^a
50.1	97	4.3	98	70	166	14.4	0.8970	128.5 ± 6.6 ^a
40.6	79	3.5	79	70	166	15.0	0.9378	133.5 ± 4.7 ^a
43.2	84	3.7	84	70	166	23.8	1.4882	130.2 ± 6.7 ^a
44.6	87	3.8	87	70	166	24.9	1.5535	130.9 ± 6.2 ^a
45.9	89	3.9	90	120	16	20.0	1.2511	128.8 ± 7.3 ^a 135.0 ± 6.2 ^b
44.7	87	3.8	87	120	16	18.3	1.1451	125.2 ± 6.7 ^a 131.7 ± 9.5 ^b
40.6	79	3.5	79	120	16	15.8	0.9839	134.1 ± 9.3 ^b
40.5	79	3.5	79	120	16	17.0	1.0634	135.7 ± 7.4 ^b
43.3	84	3.4	84	120	70	27.7	1.7299	143.7 ± 7.8 ^a
43.2	84	3.7	84	120	70	28.5	1.7772	138.2 ± 8.9 ^a
50.8	99	4.3	99	120	70	31.7	1.9782	128.1 ± 7.7 ^a
45.5	89	3.9	89	120	70	33.6	2.0989	135.9 ± 5.5 ^a
53.0	103	4.5	104	120	166	29.8	1.8608	119.0 ± 5.8 ^a
50.8	99	4.3	99	120	166	41.3	2.5803	131.6 ± 4.2 ^a
42.1	82	3.6	82	120	166	28.0	1.7495	125.8 ± 9.5 ^a
43.6	85	3.7	85	120	166	29.8	1.8611	132.1 ± 5.4 ^a

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität

8.8.2. Reaktionen im Multigramm-Maßstab

Tabelle 8.19: Reaktionsparameter der Anbindungen von **(118)** im Multigramm-Maßstab bei 120 °C in tr. DMF.

Holz [mg]	NEt ₃ [µL]	DMAP [mg]	118 [mg]	t	WPG [%]	QCO [mmol/g]
0.96	1.86	82	1.87	5 min	3.5	0.2177
0.99	1.92	84	1.93	5 min	4.4	0.2725
0.96	1.86	82	1.87	5 min	0.5	0.0313
1.01	1.97	87	1.98	5 min	0.4	0.0228
0.99	1.92	84	1.93	10 min	1.4	0.0892
1.01	1.96	87	1.97	10 min	1.3	0.0793
0.99	1.93	85	1.94	15 min	4.2	0.2626
1.01	1.97	87	1.98	15 min	6.0	0.3764
0.98	1.91	84	1.92	15 min	5.1	0.3211
0.98	1.91	84	1.92	15 min	5.2	0.3241
0.97	1.89	83	1.90	30 min	8.3	0.5174
1.01	1.97	86	1.98	30 min	8.9	0.5557
1.01	1.97	87	1.98	30 min	4.1	0.2547
0.99	1.93	85	1.94	30 min	6.4	0.3991
0.97	1.89	83	1.90	45 min	10.3	0.6402
0.98	1.91	84	1.92	45 min	10.5	0.6558
0.96	1.87	82	1.88	45 min	3.4	0.2138
1.07	2.08	91	2.09	45 min	4.4	0.2750
0.97	1.88	83	1.89	60 min	11.4	0.7087
0.96	1.87	82	1.88	60 min	10.8	0.6731
0.98	1.91	84	1.92	60 min	5.9	0.3661
1.00	1.94	85	1.95	60 min	4.8	0.3025
1.01	1.96	87	1.97	75 min	12.9	0.8030
1.00	1.95	86	1.96	75 min	14.5	0.9056
1.01	1.97	86	1.98	90 min	16.0	0.9961
0.96	1.87	82	1.88	90 min	17.6	1.0979
1.01	1.96	86	1.97	105 min	12.2	0.7610
0.95	1.85	81	1.85	105 min	11.3	0.7070
0.95	1.85	81	1.86	120 min	16.7	1.0424

Tabelle 8.19 (Fortsetzung): Reaktionsparameter der Anbindungen von (118) im Multigramm-Maßstab bei 120 °C in tr. DMF.

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	118 [mg]	t	WPG [%]	QCO [mmol/g]
0.98	1.91	84	1.92	120 min	15.4	0.9606
0.97	1.88	83	1.89	120 min	16.5	1.0315
0.97	1.88	83	1.89	16 h	27.7	1.7270
1.01	1.97	86	1.98	16 h	28.6	1.7826

8.9. Reaktionsparameter der Modifizierungen mit 1-(4-Cyanobenzoyl)-benzotriazol (119)

8.9.1. Reaktionen in tr. Dimethylformamid

Tabelle 8.20: Reaktionsparameter der Anbindungen von (119).

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
43.7	85	3.7	76	70	16	13.3	1.0280	117.4 ± 12.3 ^a
39.8	77	3.4	69	70	16	17.1	1.3233	111.2 ± 10.7 ^a
40.3	78	3.5	70	70	16	19.4	1.4991	n. b.
39.7	77	3.4	69	70	16	16.6	1.2876	n. b.
45.4	88	3.9	79	70	70	24.4	1.8937	116.7 ± 5.5 ^a
45.4	88	3.9	79	70	70	21.6	1.6719	120.8 ± 9.0 ^a
40.0	78	3.4	70	70	70	24.8	1.9170	n. b.
39.4	77	3.4	69	70	70	28.9	2.2410	n. b.
41.2	80	3.5	98	70	166	29.4	2.2747	106.5 ± 12.3 ^a
38.5	75	3.3	92	70	166	31.4	2.4342	121.0 ± 7.4 ^a
41.5	81	3.6	72	70	166	33.5	2.5942	n. b.
42.2	82	3.6	73	70	166	28.2	2.1841	n. b.
47.8	93	4.1	83	120	16	25.9	2.0092	118.2 ± 8.8 ^a
42.8	83	3.7	74	120	16	29.0	2.2440	111.7 ± 10.2 ^a
41.3	80	3.5	72	120	16	26.9	2.0817	n. b.

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität

Tabelle 8.20 (Fortsetzung): Reaktionsparameter der Anbindungen von (119).

Holz [mg]	NEt ₃ [μL]	DMAP [mg]	111 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Θ [°]
41.1	80	3.5	71	120	16	29.9	2.3179	n. b.
41.8	81	3.6	73	120	16	26.6	2.0568	n. b.
38.2	74	3.3	66	120	16	24.9	1.9262	n. b.
43.9	85	3.8	76	120	16	26.9	2.0819	n. b.
48.7	95	4.2	85	120	16	24.2	1.8767	n. b.
42.6	83	3.6	74	120	16	21.8	1.6909	n. b.
42.6	83	3.6	74	120	16	19.2	1.4909	n. b.
38.3	75	3.3	67	120	70	24.0	1.8605	109.6 ± 10.2 ^a
43.6	85	3.7	76	120	70	22.9	1.7764	112.7 ± 6.2 ^a
39.3	76	3.4	68	120	70	31.0	2.4044	n. b.
40.0	78	3.4	70	120	70	32.5	2.5172	n. b.
40.9	80	3.5	71	120	166	27.6	2.1399	110.8 ± 8.7 ^a
44.0	86	3.8	76	120	166	32.3	2.4996	98.6 ± 10.3 ^a
36.0	70	3.1	62	120	166	28.0	2.1670	116.2 ± 15.7 ^a
40.2	78	3.4	79	120	166	29.1	2.2542	102.0 ± 13.9 ^a

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität

8.10. Reaktionsparameter der Zweitmodifizierungen

8.10.1. Umsetzungen von erstmodifiziertem Holz mit Hexachlorcyclopentadien (123)

Tabelle 8.21: Parameter und Ergebnisse der Diels-Alder-Reaktionen mit 123.

Holz [mg]	123 [mL]	LM	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	QCR [%]	Θ [°]
54.8	2	-	70	18	3.1	0.1137	11.5	142.4 ± 11.5 ^a
69.7	2	-	70	18	5.3	0.1946	13.8	146.2 ± 6.2 ^a
52.1	2	-	70	18	8.3	0.3026	29.7	134.3 ± 7.9 ^b
55.9	2	-	70	18	7.7	0.2820	27.5	133.7 ± 8.9 ^b

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität

Tabelle 8.21 (Fortsetzung): Parameter und Ergebnisse der Diels-Alder-Reaktionen mit **123**.

Holz [mg]	123 [mL]	LM	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	QCR [%]	Θ [°]
53.5	2	-	70	168	3.9	0.1439	13.2	131.5 ± 28.0^a
56.7	2	-	70	168	2.8	0.1035	9.5	135.8 ± 5.1^b 127.8 ± 7.7^a
58.0	2	-	70	168	-1.9	-0.0659	n. b.	135.0 ± 9.1^b
79.9	2	-	85	17	12.6	0.4617	40.5	141.7 ± 6.9^b
51.3	2	-	85	17	8.2	0.3001	29.2	137.2 ± 7.6^b
66.3	2	-	120	18	-18.9	-0.6912	n. b.	145.1 ± 8.1^a
50.5	2	-	120	18	14.7	0.5372	36.0	132.6 ± 6.1^b
47.0	2	-	120	18	8.7	0.3198	22.9	135.1 ± 6.9^b 129.4 ± 6.0^a
47.6	1	tr. DMF 1 mL	120	22	-8.0	-0.2949	n. b.	122.4 ± 5.7^a
54.7	2	-	120	22	2.1	0.0770	9.8	125.7 ± 6.2^a
52.9	2	-	120	168	16.5	n. b.	n. b.	121.3 ± 9.2^b 118.7 ± 7.1^a
61.0	2	-	120	168	18.2	0.6671	52.0	139.6 ± 6.1^b
52.7	2	-	120	168	13.3	0.4870	35.4	138.5 ± 9.9^b

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität**8.10.2. Umsetzungen mit Natriumazid (132)****Tabelle 8.22:** Parameter und Ergebnisse der Cycloadditionen mit **132** und **133**.

121 [mg]	132 [mg]	133 [mg]	LM	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	QCR [%]	Θ [°]
10.0	8.0	16.9	Tol 2 mL	110	24	-0.7	n. b.	n. b.	111.8 ± 6.4^b
9.8	8.2	17.4	Tol 2 mL	110	24	-0.9	n. b.	n. b.	120.3 ± 9.1^b
11.3	34.5	73.1	Tol 2 mL	110	24	6.1	1.5936	103.6	n. b.
12.4	34.6	73.2	Tol 2 mL	110	24	3.7	0.8550	43.6	86.6 ± 12.5^b
9.2	27.4	58.1	H ₂ O 2 mL	110	24	-1.5	n. b.	n. b.	n. b.
11.1	34.6	73.2	H ₂ O 2 mL	110	24	-2.5	n. b.	n. b.	n. b.
6.6	20.5	43.4	Tol 2 mL	120	18	0.9	0.1991	36.4	101.2 ± 13.2^a

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität

Tabelle 8.22 (Fortsetzung): Parameter und Ergebnisse der Cycloadditionen mit **132** und **133**.

121 [mg]	132 [mg]	133 [mg]	LM	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	QCR [%]	Θ [°]
7.8	24.3	51.3	Tol 2 mL	120	18	0.0	0.0000	0.0	94.7 ± 7.2 ^a
10.0	86.0	183.0	Tol 2 mL	120	18	4.8	1.1156	75.6	76.2 ± 15.9 ^a
11.3	98.0	207.0	Tol 2 mL	120	18	9.7	2.2461	126.3	57.0 ± 7.9 ^a
11.8	204.0	432.0	Tol 2 mL	120	18	9.5	2.2074	137.3	67.4 ± 16.7 ^a
11.8	204.0	432.0	Tol 2 mL	120	18	9.4	2.1860	147.5	43.1 ± 12.4 ^a
12.2	211.0	446.0	Tol 2 mL	120	168	9.3	2.1661	118.1	n. b.
13.0	225.0	475.0	Tol 2 mL	120	168	12.3	2.8503	150.0	n. b.
10.4	32.3	68.5	DMF 2 mL	120	18	6.7	1.5494	83.8	n. b.
8.8	27.4	57.9	DMF 2 mL	120	18	6.4	1.4834	72.6	n. b.
13.9	120.0	254.0	DMF 2 mL	120	18	9.6	2.2274	112.3	n. b.
11.9	103.0	218.0	DMF 2 mL	120	18	8.3	1.9296	116.0	n. b.
9.3	80.0	170.0	DMF 2 mL	120	168	-1.0	n. b.	n. b.	n. b.
8.2	70.8	150.0	DMF 2 mL	120	168	-1.4	n. b.	n. b.	n. b.
9.7	30.2	63.8	MeOH 2 mL	120	18	-2.6	n. b.	n. b.	n. b.
9.2	28.6	60.6	MeOH 2 mL	120	18	-3.5	n. b.	n. b.	n. b.

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität**8.10.3. Umsetzungen mit *n*-Butylthiol (137)****Tabelle 8.23:** Parameter der thermischen Thiol-En-Reaktionen mit **137** und **143**.

Holz [mg]	137 [mL]	143 [mg]	LM	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	QCR [%]	Θ [°]
13.8	0.10	1x15	tr. DMF 2 mL	120	48	-1.4	n. b.	n. b.	140.8 ± 9.8 ^a
20.1	0.10	1x15	tr. THF 2 mL	Rf	48	2.7	0.2961	20.1	150.3 ± 8.3 ^a
9.2	0.10	2x15	CHCl ₃ 2 mL	60	48	0.2	0.0220	2.4	146.2 ± 11.6 ^b
14.3	0.10	7x17	THF 2 mL	80	48	0.4	0.0390	3.1	137.5 ± 9.9 ^b

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität

Tabelle 8.23 (Fortsetzung): Parameter der thermischen Thiol-En-Reaktionen mit **137** und **143**.

Holz [mg]	137 [mL]	143 [mg]	LM	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	QCR [%]	Θ [°]
15.1	0.10	7x17	tr. THF 2 mL	80	48	0.2	0.0180	1.5	137.8 ± 10.7 ^b
11.6	0.13	3x2	tr. DMF 2 mL	50	18	-6.1	n. b.	n. b.	133.2 ± 7.6 ^b
19.8	0.15	4x2	tr. DMF 2 mL	70	18	-0.3	n. b.	n. b.	139.2 ± 9.7 ^b
12.4	2	3x2	-	50	18	9.8	1.0833	82.8	136.1 ± 8.1 ^b
17.8	2	4x2	-	70	18	8.3	0.9240	90.8	132.9 ± 8.7 ^b 131.5 ± 11.7 ^a
14.5	2	2x2	-	70	18	4.2	0.4613	43.3	133.0 ± 8.1 ^b 119.6 ± 8.2 ^a
12.6	2	8x2	-	70	168	11.7	1.2930	96.5	130.2 ± 5.6 ^a
14.4	2	8x2	-	70	168	11.2	1.2456	95.0	134.9 ± 10.1 ^a
12.1	2	1x2	-	120	18	0.7	0.0758	10.1	138.9 ± 4.1 ^b 135.3 ± 7.5 ^a
11.7	2	1x2	-	120	18	1.0	0.1155	8.4	136.3 ± 9.7 ^b 131.9 ± 9.4 ^a
13.4	2	4x2	-	120	168	6.2	0.6905	56.9	151.9 ± 5.2 ^a
15.2	2	4x2	-	120	168	9.1	1.0062	76.7	145.2 ± 6.3 ^a

^a 20% Lichtintensität, ^b 33% Lichtintensität**Tabelle 8.24:** Parameter der thermischen Thiol-En-Reaktionen mit **137** und **144**.

Holz [mg]	137 [mL]	144 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	QCR [%]	Θ [°]
15.5	2	1x1.9	120	18	2.5	0.2723	21.7	127.2 ± 5.9 ^a
18.8	2	1x2.3	120	18	5.1	0.5629	40.8	130.7 ± 5.5 ^a
13.9	2	14x1.7	120	168	9.0	0.9997	95.2	123.5 ± 9.8 ^a
14.8	2	14x1.8	120	168	11.0	1.2191	96.8	122.7 ± 5.3 ^a

^a 20% Lichtintensität**Tabelle 8.25:** Parameter der photochemischen Thiol-En-Reaktionen mit **137** und **145**.

Holz [mg]	137 [mL]	145 [mg]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	QCR [%]	Θ [°]
13.3	2	1x2.3	18	-5.0	-	-	-
8.8	2	1x2.1	18	14.9	1.6493	155.5	125.0 ± 04.6 ^a
17.1	2	1x1.9	18	5.1	0.5641	42.0	134.3 ± 06.9 ^a

^a 20% Lichtintensität

Tabelle 8.25 (Fortsetzung): Parameter der photochemischen Thiol-En-Reaktionen mit **137** und **145**.

Holz [mg]	137 [mL]	145 [mg]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	QCR [%]	Θ [°]
25.6	2	1x2.7	18	7.5	0.8270	43.4	137.4 ± 07.9^a
21.9	2	14x2.4	168	7.6	0.8477	51.2	131.7 ± 10.3^a
15.1	2	14x1.6	168	2.4	0.2676	20.8	113.2 ± 7.9^a

^a 20% Lichtintensität**8.10.4. Umsetzungen mit *n*-Benzylthiol (141)****Tabelle 8.26:** Parameter der thermischen Thiol-En-Reaktionen mit **141**.

Holz [mg]	141 [mL]	143 [mg]	T [°C]	t [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	QCR [%]	Θ [°]
10.6	2	1x1.6	70	18	10.8	0.8704	83.0	122.5 ± 12.1^a
16.7	2	1x2.5	70	18	12.2	0.9828	79.0	117.4 ± 9.2^a
16.4	2	14x2.4	120	168	16.5	1.3287	99.7	123.3 ± 4.1^a
12.9	2	14x1.9	120	168	15.1	1.2167	99.2	125.6 ± 8.3^a

^a 20% Lichtintensität

9. Literaturverzeichnis

1. FAO, *Global Forest Resources Assessment*, **2010**, FAO, 1-378.
2. Niklas, K. J. und Spatz, H.-C., *Am. J. Bot.*, **2010**, 97 (10), 1587-1594.
3. Niklas, K. J. und Spatz, H.-C., *Am. J. Bot.*, **2012**, 99 (1), 169-170.
4. Ona, T.; Sonoda, T.; Ito, K.; Shibata, M.; Kato, T.; Ootake, Y., *J. Wood Chem. Technol.*, **1998**, 18 (3), 367-379.
5. Palviainen, J. und Silvennoinen, R., *Meas. Sci. Technol.*, **2001**, 12 (3), 345.
6. Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, *Agrarmärkte 2010*, **2011**, Freising-Weihenstephan, 1-356.
7. worldsteel Association, *World Steel in Figures 2011*, **2011**, 1-124.
8. *Plastics - the Facts 2011*, **2011**, *PlasticsEurope*, 1-32.
9. Hansen, B., *GIT Laborfach-Zeitschrift*, **2012**, (11), 792-794.
10. Fengel, D. und Wegener, G., *Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, **2003**, Berlin und New York, Walter de Gruyter.
11. Bariska, M.; Rotach, E. P.; Hunziker, H. S., *Holzkunde II - Teil 2 Holzchemie*, **2001**, Departement Forstwissenschaften, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.
12. Bornscheuer, U., *Römp: Gesichertes Chemiewissen - immer griffbereit*, **2008**, Stuttgart, Georg Thieme Verlag.
13. Endres, H.-J. und Siebert-Raths, A., *Technische Biopolymere: Rahmenbedingungen, Marktsituation, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften*, **2009**, München, Carl-Hanser Verlag.
14. Liebert, T., *Cellulose Solvents - Remarkable History, Bright Future*, in *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification*, **2010**, American Chemical Society, Washington, 3-54.
15. Militz, H. und Gelbrich, J., *Übersichtsbericht - Acetyliertes Holz*, **2001**, Institut für Holzbiologie und Holztechnologie, Georg-August Universität, Göttingen, 1-37.
16. Vité, J. P., *Die holzerstörenden Insekten Mitteleuropas*, **1952**, Göttingen, Musterschmidt.
17. Moore, J. G., *Creosoting - Bethell Process*, **1880**, Elizabethport, New York.
18. Kamesan, S., *US2106978A*, **1938**, Forest Research Institute New Forest, Dehradun, Indien.
19. Mourant, D.; Yang, D.-Q.; Lu, X.; Riedl, B.; Roy, C., *Biores. Technol.*, **2009**, 100 (3), 1442-1449.
20. Roussel, C.; Marchetti, V.; Lemor, A.; Wozniak, E.; Loubinoux, B.; Gérardin, P., *Holzforschung*, **2001**, 55 (1), 57-62.
21. Zimmer, B., *Seminar "Holzmodifikation"*, **2012**, Bayerisches Institut für Nachhaltige Entwicklung, Piding.
22. Drafz, M. H. H., *Dissertation*, **2014**, Institut für Organische Chemie, Technische Universität Clausthal.
23. Fuchs, W., *Ber. deut. chem. Ges. B*, **1928**, 61 (5), 948-951.
24. Horn, O., *Ber. deut. chem. Ges. B*, **1928**, 61 (11), 2542-2545.
25. Suida, H. und Titsch, H., *Ber. deut. chem. Ges. B*, **1928**, 61 (8), 1599-1604.
26. Militz, H. und Beckers, E. P. J., *EP0680810B1*, **1995**, Stichting Hout Research, Maarssen, Niederlande.
27. Rowell, R. M., *Penetration and Reactivity of Cell Wall Components*, in *The Chemistry of Solid Wood*, **1984**, American Chemical Society, Madison, 175-210.
28. Peterson, M. und Thomas, R., *Wood Fiber Sci.*, **1978**, 10 (3), 149-163.
29. Takahashi, M., *Biological Properties of Wood*, in *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*, D.N.S. Hon (Editor), **1996**, Marc Dekker Inc., New York, 331-361.
30. Imamura, Y. und Nishimoto, K., *Wood Res. Kyoto*, **1986**, 72, 37-44.

31. Imamura, Y.; Nishimoto, K.; Yoshida, Y.; Kawai, S.; Sato, T.; Nakaji, M., *Wood Res. Kyoto*, **1986**, 73, 35-43.
32. Beckers, E. P. J.; de Meijer, M.; Militz, H.; Stevens, M., *J. Coat. Technol.*, **1998**, 70 (878), 59-67.
33. Leary, G. J., *Tappi*, **1968**, 51 (6), 257-260.
34. Imamura, Y., *Wood Res. Kyoto*, **1993**, 79, 54-61.
35. Terayama, K., *JP000H02235705A*, **1990**, Eidai Co Ltd., Osaka, Japan.
36. Jebrane, M. und Sèbe, G., *Holzforschung*, **2007**, 61 (2), 143.
37. Özmen, N.; Çetin, N. S.; Mengeloğlu, F.; Birinci, E.; Karakuş, K., *BioRes.*, **2013**, 8 (1), 753-767.
38. Rowell, R. M.; Wang, R. H. S.; Hyatt, J. A., *J. Wood Chem. Technol.*, **1986**, 6 (3), 449-471.
39. Singh, S. P.; Indra, D.; Kumar, S., *Int. J. Wood Preserv.*, **1979**, 1 (4), 169-171.
40. Singh, S. P.; Dev, I.; Kumar, S., *Int. J. Wood Preserv.*, **1981**, 1 (4), 169-171.
41. Höglinger, O.; Rätzsch, M.; Bucka, H.; Tanczos, I.; Stallinger, S., *WO2004048417A1*, **2004**, Kompetenzzentrum Holz GmbH, Linz, Österreich.
42. Li, J.-Z.; Furuno, T.; Kato, S.; Uehara, T., *J. Wood Sci.*, **2000**, 46 (3), 215-221.
43. Dawson, B. S. W.; Franich, R. A.; Kroese, H. W.; Steward, D., *Holzforschung*, **1999**, 53 (2), 195.
44. Matsuda, H.; Ueda, M.; Mori, H., *Wood Sci. Technol.*, **1988**, 22 (1), 21-32.
45. Matsuda, H.; Ueda, M.; Mori, H., *Wood Sci. Technol.*, **1988**, 22 (4), 335-344.
46. Matsuda, H., *Wood Sci. Technol.*, **1993**, 27 (1), 23-34.
47. Bach, S.; Belgacem, M. N.; Gandini, A., *Holzforschung*, **2005**, 59 (4), 389.
48. Cardias Williams, F. und Hale, M. D., *Holzforschung*, **1999**, 53 (3), 230.
49. Cardias Williams, F. und Hale, M. D., *Int. Biodegrad. Biodeg.*, **2003**, 52 (4), 215-221.
50. Kalnins, M. A., *Wood Sci.*, **1982**, 15 (2), 81-89.
51. Chen, G. C., *Holzforschung*, **1994**, 48 (3), 181-185.
52. Kaufmann, D. E. und Namyslo, J. C., *Holzforschung*, **2009**, 63 (5), 627-632.
53. Drafz, M. H. H., *Diplomarbeit*, **2011**, Institut für Organische Chemie, Technische Universität Clausthal.
54. Tapken, M., *Bachelorarbeit*, **2013**, Institut für Organische Chemie, Technische Universität Clausthal.
55. Ehrhardt, C., *Masterarbeit*, **2014**, Institut für Organische Chemie, Technische Universität Clausthal.
56. Ermeýdan, M. A.; Cabane, E.; Gierlinger, N.; Koetz, J.; Burgert, I., *RSC Adv.*, **2014**, 4 (25), 12981-12988.
57. Ermeýdan, M. A.; Cabane, E.; Hass, P.; Koetz, J.; Burgert, I., *Green Chem.*, **2014**, 16 (6), 3313-3321.
58. Keplinger, T.; Cabane, E.; Chanana, M.; Hass, P.; Merk, V.; Gierlinger, N.; Burgert, I., *Acta Biomater.*, **2015**, 11, 256-263.
59. Cabane, E.; Keplinger, T.; Merk, V.; Hass, P.; Burgert, I., *ChemSusChem*, **2014**, 7 (4), 1020-1023.
60. Yu, H.; Fu, Y.; Li, G.; Liu, Y., *Holzforschung*, **2013**, 67 (4), 455-461.
61. Stamm, A. J., *Tappi*, **1959**, 42 (1), 39-44.
62. Stamm, A. J. und Baechler, R. H., *Forest Prod. J.*, **1960**, 10 (1), 22-26.
63. Yasuda, R.; Minato, K.; Yano, H., *Wood Sci. Technol.*, **1993**, 27 (2), 151-160.
64. Weaver, J. W.; Nielson, J. F.; Goldstein, I. S., *Forest Prod. J.*, **1960**, 10 (6), 306-310.
65. McMillin, C. W., *Forest Prod. J.*, **1963**, 13 (2), 56-61.
66. Rowell, R. M. und Gutzmer, D. I., *Wood Sci.*, **1975**, 7 (3), 240-246.
67. Nilsson, T. und Rowell, R. M., *Int. Res. Group Wood Preserv.*, **1983**, Doc. No. IRG/WP 83-1183, 1-6.
68. Williams, R. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1983**, 28 (6), 2093-2103.
69. Videlov, C. L., *Int. Res. Group Wood Preserv.*, **1989**, 1-7.
70. Verma, P.; Junga, U.; Militz, H.; Mai, C., *Holzforschung*, **2009**, 63 (3), 371-378.
71. Pfeffer, A.; Dieste, A.; Mai, C.; Militz, H., *Eur. J. Wood Prod.*, **2011**, 69, 303-309.

72. Yusuf, S.; Imamura, Y.; Takahashi, M.; Minato, K., *Int. Res. Group Wood Preserv.*, **1995**, 1-13.
73. Yasuda, R. und Minato, K., *Wood Sci. Technol.*, **1994**, 28 (2), 101-110.
74. Yasuda, R.; Minato, K.; Norimoto, M., *Wood Sci. Technol.*, **1994**, 28 (3), 209-218.
75. Goldstein, I. S., *Forest Prod. J.*, **1955**, 265-267.
76. Goldstein, I. und Dreher, W., *Ind. Eng. Chem.*, **1960**, 52 (1), 57-58.
77. Westin, M.; Rapp, A. O.; Nilsson, T., *Int. Res. Group Wood Preserv.*, **2004**, 1-4.
78. Lande, S.; Westin, M.; Schneider, M. H., *Manag. Environ. Qual. Int. J.*, **2004**, 15 (5), 529-540.
79. Baysal, E.; Ozaki, S. K.; Yalinkilic, M., *Wood Sci. Technol.*, **2004**, 38 (6), 405-415.
80. Hill, C. A. S., *Wood Modification - Chemical, Thermal and Other Processes*, **2006**, West Sussex, England, John Wiley & Sons, Ltd.
81. Mai, C., *Holztechnol.*, **2010**, 51 (5), 21-26.
82. Gauer, J., *Dissertation*, **1996**, Institut für Biowissenschaften, Universität Saarbrücken.
83. Goldstein, I. S.; Dreher, W. A.; Jeroski, E. B.; Nielson, J. F.; Oberley, W. J.; Weaver, J. W., *Ind. Eng. Chem.*, **1959**, 51 (10), 1313-1317.
84. Sèbe, G. und De Jéso, B., *Holzforschung*, **2000**, 54 (5), 474-480.
85. Zollfrank, C., *Wood Sci. Technol.*, **2001**, 35 (1-2), 183-189.
86. Zollfrank, C. und Wegener, G., *Holzforschung*, **2002**, 56 (1), 39-42.
87. Stevens, M., *Int. Res. Group Wood Preserv.*, **1985**, Doc. No. IRG/WP 85-3345, 1-8.
88. Mohammed-Ziegler, I.; Marosi, G.; Matkó, S.; Hórvölgyi, Z.; Tóth, A., *Polym. Adv. Technol.*, **2003**, 14 (11-12), 790-795.
89. Mohammed-Ziegler, I.; Oszlanczi, Á.; Somfai, B.; Hórvölgyi, Z.; Pászli, I.; Holmgren, A.; Forsling, W., *J. Adh. Sci. Technol.*, **2004**, 18 (6), 687-713.
90. Mohammed-Ziegler, I.; Hórvölgyi, Z.; Tóth, A.; Forsling, W.; Holmgren, A., *Polym. Adv. Technol.*, **2006**, 17 (11-12), 932-939.
91. Mohammed-Ziegler, I.; Tanczos, I.; Hórvölgyi, Z.; Agoston, B., *Colloids Surf. A: Physicochem. Engin. Aspects*, **2008**, 319 (1-3), 204-212.
92. Mai, C. und Militz, H., *Wood Sci. Technol.*, **2004**, 37 (5), 339-348.
93. Tshabalala, M. A.; Kingshott, P.; VanLandingham, M. R.; Plackett, D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 88 (12), 2828-2841.
94. Donath, S.; Militz, H.; Mai, C., *Holzforschung*, **2006**, 60 (1), 40.
95. Donath, S.; Militz, H.; Mai, C., *Holz Roh Werkst.*, **2007**, 65 (1), 35-42.
96. Delis, J. G. P.; Klaassen, E.; Hermann, J.-W.; Militz, H.; Mai, C.; M., P.; Wagner, R.; Sockel, K.-H.; Stachulla, K.-H.; Käsler, K.-H.; Hoffmüller, G., *WO002012143371A1*, **2012**, Momentive Performance Materials GmbH, Leverkusen, Deutschland.
97. Donath, S.; Militz, H.; Mai, C., *Holzforschung*, **2006**, 60 (2), 210.
98. Drafz, M. H. H.; Dahle, S.; Maus-Friedrichs, W.; Namyslo, J. C.; Kaufmann, D. E., *Holzforschung*, **2012**, 66 (6), 727-733.
99. Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B., *Angew. Chem.*, **2001**, 113 (11), 2056-2075, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40 (11), 2004-2021.
100. Schöllkopf, U. und Wittig, G., *Tetrahedron*, **1958**, 3 (1), 91-93.
101. Farnham, W. B. und Calabrese, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108 (9), 2449-2451.
102. Ahlbrecht, H. und Düber, E.-O., *Synthesis*, **1982**, 1982 (4), 273-275.
103. Knochel, P.; Metzger, A.; Bernhardt, S.; Manolikakes, G., *Angew. Chem.*, **2010**, 122 (28), 4769-4773, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49 (27), 4665-4668.
104. Eastham, G. R. und Butler, I., *WO002008065448A1*, **2008**, Lucite International UK Limited, Southampton, England.
105. Wittig, G. und Bub, O., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1950**, 566 (2), 113-129.
106. Ashby, E. C.; Laemmle, J.; Neauman, H. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90 (19), 5179-5188.
107. Ashby, E. C. und Laemmle, J. T., *J. Org. Chem.*, **1968**, 33 (9), 3398-3401.
108. Jefferey, E. A.; Mole, T.; Saunders, J. K., *Aust. J. Chem.*, **1968**, 21 (3), 649-657.
109. Jefferey, E. A. und Mole, T., *Aust. J. Chem.*, **1970**, 23 (4), 715-724.
110. Meisters, A. und Mole, T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, (10), 595-596.
111. Ashby, E. C. und Smith, R. S., *J. Org. Chem.*, **1977**, 42 (3), 425-427.

112. Harney, D. W.; Meisters, A.; Mole, T., *Aust. J. Chem.*, **1974**, 27 (8), 1639-1653.
113. Becker, H. G. O.; Mayer, R.; Berger, W.; Müller, K.; Domschke, G.; Pavel, D.; Fanghänel, E.; Schmidt, H.; Faust, J.; Schollberg, K.; Fischer, M.; Schwetlick, K.; Gentz, F.; Seiler, E.; Gewalt, K.; Zeppenfeld, G.; Gluch, R.; Beckert, R.; Metz, P.; Habicker, W. D., *Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 22. vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage Ed., **2004**, Weinheim, Wiley-VCH.
114. Ishii, Y. und Sakaguchi, S., *Catal. Surv. Japan*, **1999**, 3 (1), 27-35.
115. Jones, R. D.; Summerville, D. A.; Basolo, F., *Chem. Rev.*, **1979**, 79 (2), 139-179.
116. Niederhoffer, E. C.; Timmons, J. H.; Martell, A. E., *Chem. Rev.*, **1984**, 84 (2), 137-203.
117. Bozell, J. J.; Hames, B. R.; Dimmel, D. R., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60 (8), 2398-2404.
118. Ishii, Y. und Nakano, T., *US5958821A*, **1997**, Daicel Chemical Industries Ltd., Osaka, Japan.
119. Gray, G. W.; Hird, M.; Lacey, D.; Toyne, K. J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1989**, (12), 2041-2053.
120. Katritzky, A. R.; Zhang, Y.; Singh, S. K., *Synthesis*, **2003**, (18), 2795-2798.
121. Keplinger, T.; Cabane, E.; Chanana, M.; Hass, P.; Merk, V.; Gierlinger, N.; Burgert, I., *Acta Biomater.*, **2014**, 11, 256-263.
122. Gompper, R., *Angew. Chem.*, **1969**, 81 (10), 348-363, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1969**, 8 (5), 312-327.
123. Stewart, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93 (19), 4815-4821.
124. Sustmann, R.; Rogge, M.; Nüchter, U.; Bandmann, H., *Chem. Ber.*, **1992**, 125 (7), 1657-1664.
125. Sustmann, R., *Pure Appl. Chem.*, **1974**, 40 (4), 569-593.
126. Seitz, G. und Overheu, W., *Arch. Pharm.*, **1981**, 314 (4), 376-378.
127. Huntley, R. J.; Gurram, M.; Walker, J. R.; Jenkins, D. M.; Robé, E. J.; Ahmed, F., *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55 (14), 2286-2289.
128. Waldmann, H., *Synthesis*, **1994**, 6, 535-551.
129. Fields, E. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76 (10), 2709-2710.
130. Hoch, P. E. und Clegg, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81 (20), 5413-5417.
131. Ungnade, H. E. und McBee, E. T., *Chem. Rev.*, **1958**, 58 (2), 249-320.
132. Roberts, C. W., *Chem. Ind.*, **1958**, 110-115.
133. Michael, A., *J. Prakt. Chem.*, **1893**, 48, 94-95.
134. Huisgen, R., *Angew. Chem.*, **1963**, 75 (13), 604-637, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1963**, 2 (10), 565-598.
135. Huisgen, R., *Angew. Chem.*, **1963**, 75 (16-17), 742-754, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1963**, 2 (11), 633-645.
136. Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B., *Angew. Chem.*, **2002**, 114 (14), 2708-2711, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41 (14), 2596-2599.
137. Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 127 (1), 210-216.
138. Boren, B. C.; Narayan, S.; Rasmussen, L. K.; Zhang, L.; Zhao, H.; Lin, Z.; Jia, G.; Fokin, V. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130 (28), 8923-8930.
139. Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M., *J. Org. Chem.*, **2002**, 67 (9), 3057-3064.
140. Collman, J. P.; Devaraj, N. K.; Chidsey, C. E. D., *Langmuir*, **2004**, 20 (4), 1051-1053.
141. Díaz, D. D.; Punna, S.; Holzer, P.; McPherson, A. K.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V.; Finn, M. G., *J. Polym. Sci. A*, **2004**, 42 (17), 4392-4403.
142. Lutz, J.-F.; Börner, H. G.; Weichenhan, K., *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, 26 (7), 514-518.
143. Deiters, A.; Cropp, T. A.; Summerer, D.; Mukherji, M.; Schultz, P. G., *Bioorg. Medicin. Chem. Lett.*, **2004**, 14 (23), 5743-5745.
144. Punna, S.; Kaltgrad, E.; Finn, M. G., *Bioconj. Chem.*, **2005**, 16 (6), 1536-1541.
145. Rodionov, V. O.; Fokin, V. V.; Finn, M. G., *Angew. Chem.*, **2005**, 117 (15), 2250-2255, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44 (15), 2210-2215.
146. Bock, V. D.; Hiemstra, H.; van Maarseveen, J. H., *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 2006 (1), 51-68.

147. Ji, Y.; Sweeney, J.; Zoglio, J.; Gorin, D. J., *J. Org. Chem.*, **2013**, 78 (22), 11606-11611.
148. An, P.; Yu, Z.; Lin, Q., *Org. Lett.*, **2013**, 15 (21), 5496-5499.
149. Amantini, D.; Beleggia, R.; Fringuelli, F.; Pizzo, F.; Vaccaro, L., *J. Org. Chem.*, **2004**, 69 (8), 2896-2898.
150. R. Crampton, M. und A. Robotham, I., *J. Chem. Res. (S)*, **1997**, (1), 22-23.
151. Bordwell, F. G., *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21 (12), 456-463.
152. Hill, M.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, (9), 1857-1865.
153. Akhlaghinia, B. und Rezazadeh, S., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2013**, 23 (12), 2197-2203.
154. Posner, T., *Ber. deut. chem. Ges.*, **1905**, 38 (1), 646-657.
155. Morgan, C. R.; Magnotta, F.; Ketley, A. D., *J. Polym. Sci. A*, **1977**, 15 (3), 627-645.
156. Hoyle, C. E. und Bowman, C. N., *Angew. Chem.*, **2010**, 122 (9), 1584-1617, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49 (9), 1540-1573.
157. Dondoni, A., *Angew. Chem.*, **2008**, 120 (47), 9133-9135, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47 (47), 8995-8997.
158. Scanlan, E.; Corcé, V.; Malone, A., *Molecules*, **2014**, 19 (11), 19137-19151.
159. Khire, V. S.; Benoit, D. S. W.; Anseth, K. S.; Bowman, C. N., *J. Polym. Sci. A*, **2006**, 44 (24), 7027-7039.
160. Jonkheijm, P.; Weinrich, D.; Köhn, M.; Engelkamp, H.; Christianen, P. C. M.; Kuhlmann, J.; Maan, J. C.; Nüsse, D.; Schroeder, H.; Wacker, R.; Breinbauer, R.; Niemeyer, C. M.; Waldmann, H., *Angew. Chem.*, **2008**, 120 (23), 4493-4496, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47 (23), 4421-4424.
161. Cygan, Z. T.; Cabral, J. o. T.; Beers, K. L.; Amis, E. J., *Langmuir*, **2005**, 21 (8), 3629-3634.
162. Brigo, L.; Carofiglio, T.; Fregonese, C.; Meneguzzi, F.; Mistura, G.; Natali, M.; Tonellato, U., *Sens. Actuators B*, **2008**, 130 (1), 477-482.
163. Crowe, J. A. und Genzer, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127 (50), 17610-17611.
164. Pogantsch, A.; Rentenberger, S.; Langer, G.; Keplinger, J.; Kern, W.; Zojer, E., *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15 (3), 403-409.
165. Nurmi, L.; Lindqvist, J.; Randev, R.; Syrett, J.; Haddleton, D. M., *Chem. Commun.*, **2009**, (19), 2727-2729.
166. Triola, G.; Brunsveld, L.; Waldmann, H., *J. Org. Chem.*, **2008**, 73 (9), 3646-3649.
167. Polizzotti, B. D.; Fairbanks, B. D.; Anseth, K. S., *Biomacromolecules*, **2008**, 9 (4), 1084-1087.
168. Fiore, M.; Marra, A.; Dondoni, A., *J. Org. Chem.*, **2009**, 74 (11), 4422-4425.
169. Lee, J.-H.; Lim, T.-K.; Kwon, Y.-W.; Jin, J.-I., *J. Appl. Phys.*, **2005**, 97 (8), 084907.
170. White, T. J.; Natarajan, L. V.; Tondiglia, V. P.; Bunning, T. J.; Guymon, C. A., *Macromolecules*, **2007**, 40 (4), 1112-1120.
171. White, T. J.; Natarajan, L. V.; Tondiglia, V. P.; Lloyd, P. F.; Bunning, T. J.; Guymon, C. A., *Polymer*, **2007**, 48 (20), 5979-5987.
172. Ren, H.; Fan, Y.-H.; Gauza, S.; Wu, S.-T., *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84 (23), 4789-4791.
173. Park, J.-H. und Khoo, I. C., *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87 (091110), 1-3.
174. Neises, B. und Steglich, W., *Angew. Chem.*, **1978**, 90 (7), 556-557, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1978**, 17 (7), 522-524.
175. Katritzky, A. R.; Shestopalov, A. A.; Suzuki, K., *Synthesis*, **2004**, 2004 (11), 1806-1813.
176. Fujiwara, S.-i. und Kambe, N., *Thio-, Seleno-, and Telluro-Carboxylic Acid Esters*, in *Chalcogenocarboxylic Acid Derivatives*, **2005**, Springer, Berlin, Heidelberg, 87-140.
177. Mori, Y. und Seki, M., *Org. Synth.*, **2007**, 84, 285-294.
178. Iranpoor, N.; Firouzabadi, H.; Khalili, D.; Motevalli, S., *J. Org. Chem.*, **2008**, 73 (13), 4882-4887.
179. Günzler, H. und Gremlich, H.-U., *IR-Spektroskopie*, 4. Ed., **2003**, Weinheim, Wiley-VCH.

180. Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3. Ed., **2004**, Chichester, John Wiley & Sons, Ltd.
181. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 7. Ed., **2005**, Stuttgart, New York, Thieme.
182. Mayo, D. W.; Miller, F. A.; Hannah, R. W., *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*, **2004**, New Jersey, Wiley-Interscience.
183. Wenzel, R. N., *Ind. Eng. Chem.*, **1936**, 28 (8), 988-994.
184. Cassie, A. B. D. und Baxter, S., *Trans. Faraday Soc.*, **1944**, 40, 546-551.
185. Morrow, N. R. C. P., *J. Can. Petrol. Technol.*, **1975**, 14 (4), 42-53.
186. Yasuda, T.; Okuno, T.; Yasuda, H., *Langmuir*, **1994**, 10 (7), 2435-2439.
187. Chen, W.; Fadeev, A. Y.; Hsieh, M. C.; Öner, D.; Youngblood, J.; McCarthy, T. J., *Langmuir*, **1999**, 15 (10), 3395-3399.
188. Gao, L. und McCarthy, T. J., *Langmuir*, **2007**, 23 (7), 3762-3765.
189. Sinn, G.; Reiterer, A.; Stanzl-Tschegg, S. E., *J. Mater. Sci.*, **2001**, 36 (19), 4673-4680.
190. Nzokou, P. und Kamdem, P. D., *Surf. Interf. Anal.*, **2005**, 37 (8), 689-694.
191. Popescu, C.-M.; Tibirna, C.-M.; Vasile, C., *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, 256 (5), 1355-1360.
192. Saka, S. und Thomas, R. J., *Wood Sci. Technol.*, **1982**, 16 (1), 1-18.
193. Donaldson, L. A. und Ryan, K. G., *Wood Sci. Technol.*, **1987**, 21 (4), 303-309.
194. De Vetter, L.; Cnudde, V.; Masschaele, B.; Jacobs, P. J. S.; Van Acker, J., *Mater. Charact.*, **2006**, 56 (1), 39-48.
195. Mai, C., *Persönliche Mitteilung*, **2012**, Georg-August-Universität Göttingen.
196. Ganne-Chédeville, C.; Jääskeläinen, A.-S.; Froidevaux, J.; Hughes, M.; Navi, P., *Holzforschung*, **2012**, 66 (2), 163.
197. Hobro, A. J.; Kuligowski, J.; Döll, M.; Lendl, B., *Anal. Bioanal. Chem.*, 398 (6), 2713-2722.
198. Holmgren, A.; Bergström, B.; Gref, R.; Ericsson, A., *J. Wood Chem. Technol.*, **1999**, 19 (1-2), 139-150.
199. Jensen, E. S.; Gatenholm, P.; Sellitti, C., *Angew. Makromol. Chem.*, **1992**, 200 (1), 77-92.
200. Körner, S.; Pecina, H.; Wienhaus, O., *Holz Roh Werkst.*, **1990**, 48 (11), 413-416.
201. Mohebbi, B., *Int. Biodet. Biodeg.*, **2005**, 55 (4), 247-251.
202. Pawlak, Z. und Pawlak, A. S., *Appl. Spectr. Rev.*, **1997**, 32 (4), 349-383.
203. Yildiz, S.; Yildiz, U. C.; Tomak, E. D., *Biores.*, **2011**, 6 (3), 2504-2521.
204. Burgert, I.; Gierlinger, N.; Zimmermann, T., *Holzforschung*, **2005**, 59 (2), 240-246.
205. Jungnikl, K.; Paris, O.; Fratzl, P.; Burgert, I., *Cellulose*, **2008**, 15 (3), 407-418.
206. Gierlinger, N.; Goswami, L.; Schmidt, M.; Burgert, I.; Coutand, C.; Rogge, T.; Schwanninger, M., *Biomacromolecules*, **2008**, 9 (8), 2194-2201.
207. Hill, C. A. S. und Jones, D., *J. Wood Chem. Technol.*, **1996**, 16 (3), 235-247.
208. Sumi, Y.; Hale, R. D.; Meyer, J. A.; Leopold, B.; Ranby, B. G., *Tappi*, **1964**, 47 (10), 621-624.
209. Mantanis, G. I.; Young, R. A.; Rowell, R. M., *Holzforschung*, **1994**, 48.
210. Loskutov, S. R. und Aniskina, A. A., *Holzforschung*, **2008**, 62 (3), 357-361.
211. Hammett, L. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, 59 (1), 96-103.
212. Shorter, J., *Chem. Unserer Zeit*, **1985**, 19 (6), 197-208.
213. Jaffé, H. H., *Chem. Rev.*, **1953**, 53 (2), 191-261.
214. *Spektrendatenbank*, <http://sdb.sdb.aist.go.jp>, Januar 2015.
215. Sagawa, N. und Shikata, T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16 (26), 13262-13270.
216. Carey, F. A. und Sundberg, R. J., *Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms*, 4. Ed., **2000**, New York, Kluwer Academic / Plenum Publishers.
217. Guthrie, F., *J. Chem. Soc.*, **1863**, 16 (0), 239-244.
218. Mulliken, R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72 (1), 600-608.
219. Politzer, P.; Lane, P.; Concha, M.; Ma, Y.; Murray, J., *J. Mol. Model.*, **2007**, 13 (2), 305-311.
220. de Jong, H. P.; van Pelt, A. W. J.; Arends, J., *J. Dent. Res.*, **1982**, 61 (1), 11-13.
221. Dutschk, V.; Sabbatovskiy, K. G.; Stolz, M.; Grundke, K.; Rudoy, V. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**, 267 (2), 456-462.

222. Hurwitz, G.; Guillen, G. R.; Hoek, E. M. V., *J. Membrane Sci.*, **2010**, 349 (1-2), 349-357.
223. Kirk, T. K. und Farrell, R. L., *Ann. Rev. Microbiol.*, **1987**, 41, 465-501.
224. Highley, T. L. und Dashek, W. V., *Biotechnology in the study of brown- and white-rot decay*, in *Forest Products Biotechnology*, A. Bruce und J.W. Palfreyman (Editoren), **1998**, Taylor and Francis Ltd., London.
225. Evans, C. S.; Dutton, M. V.; Guillén, F.; Veness, R. G., *FEMS Microbio. Rev.*, **1994**, 13 (2-3), 235-239.
226. Wagenführ, A., *Bauen im Bestand - Instandsetzungsmethoden und -baustoffe, Teil 3: Holzschutz*, **2012**, Institut für Holz- und Papiertechnik, Technische Universität Dresden.
227. Scholz, G.; Pfeffer, A.; Ibiza-Palacios, M. S.; Oliver-Villanueva, J. V., *Eur. J. Wood Prod.*, **2012**, 70 (1-3), 361-364.
228. Namyslo, J. C.; Kaufmann, D. E.; Mai, C.; Militz, H., *Holzforschung*, **2015**, 69 (5), 595.
229. Helle, N. und Chmelka, F., *Laborpraxis*, **2012**, 47-49.
230. Hill, C. A. S., *Persönliche Mitteilung*, **2012**, Napier University Edinburgh.
231. Stamm, A. J., *Ind. Eng. Chem.*, **1935**, 27 (4), 401-406.
232. Nayer, A. N. und Hossfeld, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71 (8), 2852-2855.
233. Bodig, J., *Holzforschung*, **1968**, 22 (2), 44-50.
234. Burrell, H., *J. Paint Technol.*, **1968**, 40 (520).
235. Barton, A. F. M., *CRC Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters*, 2. Ed., **1985**, London, CRC Press.
236. Brandt, H.; Ehmman, T.; Otto, M., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2010**, 24 (16), 2439-2444.
237. Xie, Y.; Krause, A.; Militz, H.; Turkulin, H.; Richter, K.; Mai, C., *Holzforschung*, **2007**, 61 (1), 43-50.
238. Yu, C.; Liu, B.; Hu, L., *Org. Lett.*, **2000**, 2 (13), 1959-1961.
239. Murahashi, S.; Taniguchi, Y.; Imada, Y.; Tanigawa, Y., *J. Org. Chem.*, **1989**, 54 (14), 3292-3303.
240. Scriven, E. F. V. und Turnbull, K., *Chem. Rev.*, **1988**, 88 (2), 297-368.
241. Van Berkel, S. S.; Dirks, A. J.; Debets, M. F.; van Delft, F. L.; Cornelissen, J. J. L. M.; Nolte, R. J. M.; Rutjes, F. P. J. T., *Chem. Bio. Chem.*, **2007**, 8 (13), 1504-1508.
242. Bugalho, S. C. S.; Macçôs, E. M. S.; Cristiano, M. L. S.; Fausto, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 3541-3547.
243. Gómez-Zavaglia, A.; Ismael, A.; Cabral, L. I. L.; Kaczor, A.; Paixão, J. A.; Fausto, R.; Cristiano, M. L. S., *J. Mol. Struct.*, **2011**, 1003 (1-3), 103-110.
244. Klapötke, T. M.; Sabaté, C. M.; Welch, J. M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2009 (6), 769-776.
245. Mahmood, A.; Khan, I. U.; Longo, R. L.; Irfan, A.; Shahzad, S. A., *C. R. Chimie*, **2015**, 18 (4), 422-429.
246. Pagacz-Kostrzewa, M.; Jesariw, D.; Podruczna, M.; Wierzejewska, M., *Spectrochim. Acta. A: Mol. Biomol. Spectr.*, **2013**, 108, 229-235.
247. Sabaté, C. M.; Jeanneau, E.; Stierstorfer, J., *Z. anorg. allg. Chemie*, **2011**, 637 (11), 1490-1501.
248. Steinhauser, G.; Giester, G.; Wagner, C.; Leopold, N.; Sterba, J. H.; Lendl, B.; Bichler, M., *Helv. Chim. Acta*, **2009**, 92 (7), 1371-1384.
249. Thomas, S.; Biswas, N.; Venkateswaran, S.; Kapoor, S.; Naumov, S.; Mukherjee, T., *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109 (44), 9928-9934.
250. Saglam, S.; Disli, A.; Erdogdu, Y.; Marchewka, M. K.; Kanagathara, N.; Bay, B.; Güllüoğlu, M. T., *Spectrochim. Acta A*, **2015**, 135, 1011-1018.
251. Ciezak, J. A., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2010**, 35 (6), 550-554.
252. Hubinger, S.; Hall, J. H.; Purcell, W. L., *Inorg. Chem.*, **1993**, 32 (11), 2394-2398.
253. Witanowski, M.; Stefaniak, L.; Januszewski, H.; Grabowski, Z.; Webb, G. A., *Tetrahedron*, **1972**, 28 (3), 637-653.

10. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1.1: Transversalschnitt eines Baumstammes..... 2
www6.fh-berswalde.de/forst/forstnutzung/gemeinsam/bilder/stammscheiben/roteiche.gif, entnommen am 14.08.2013. Nachbearbeitet, Original mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. rer. silv. Heinz Frommhold, Leiter des Fachgebietes Forstnutzung/Holzkunde, FH Eberswalde.
- Abbildung 1.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Eiche (links) und Kiefer (rechts)..... 3
 Wikipedia, GNU License, entnommen am 13.08.2013.
- Abbildung 1.3: Schematische Darstellung amorpher und kristalliner Bereiche der Cellulose. 4
www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/kristall.htm, entnommen am 09.12.2013. Nachbearbeitet, Original mit freundlicher Genehmigung von Mirjam Kratzert, Didaktik der Chemie, FU Berlin.
- Abbildung 1.4: Befall von Holz durch eine Larve des Scheinbockkäfers (links) und Termiten (rechts).10
www.entomologie-stuttgart.de/ask/bilder/steck/nacerdes_carniolica_lav.jpg, entnommen am 11.09.2014. Original mit freundlicher Genehmigung von Johannes Reibnitz, Entomo-logischer Verein Stuttgart 1869 e.V., Stuttgart.
www.hiltonpond.org/images/TermiteColony01.jpg, entnommen am 22.08.2014. Original mit freundlicher Genehmigung von Bill Hilton Jr., Hilton Pond Center for Piedmont Natural History, York, South Carolina.
- Abbildung 1.5: Befall von Holz durch Braunfäule, Weißfäule und Bläue erregende Pilze (v. l. n. r.).....10
www.ibhaun-trier.de/ibhaun/image/Zwischenablage01.jpg, entnommen am 23.08.2014, Original mit freundlicher Genehmigung von Frau Dipl.-Ing. Pia Haun, Trier.
www.diplopoda.de/html/imgs/holz.jpg, entnommen am 23.08.2014. Original mit freundlicher Genehmigung von Peter Decker, Görlitz.
mpb.alberta.ca/whatcanyoudo/images/blue_stain.jpg, entnommen am 11.09.2014. Original mit freundlicher Genehmigung der Regierung von Alberta, Environment and Sustainable Resource Development, Edmonton, Canada.

Abbildung 1.6: Weitere untersuchte Anhydride.....	15
Abbildung 1.7: Weitere zur Modifizierung genutzte siliziumhaltige Verbindungen.....	24
Abbildung 3.1: Kristallstruktur von 1-(4-Trimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (111).....	37
Abbildung 3.2: Berechnete HOMO- und LUMO-Energien von 1-(4-Allyldimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (112 , oben), Cyclopentadien (122 , links unten) und Hexachlorcyclopentadien (123 , rechts unten).	41
Abbildung 3.3: Berechnete LUMO-Energien von 1,1,2,4,4-Pentachlorbutadien (125 , links) und 1,1,2,4,4-Pentachlor-3-nitrobutadien (128 , rechts).....	43
Abbildung 4.1: Kontaktwinkel nach der Methode des liegenden Tropfens.	52
Abbildung 4.2: Einfluss der Oberflächenunebenheiten auf den bestimmbaren Kontaktwinkel.	53
Abbildung 4.3: Bildaufnahme eines Wassertropfens auf einer Holzprobe.	54
Abbildung 4.4: Bildaufnahme der eingesetzten Holzproben.....	57
Abbildung 4.5: ATR-Spektren von unbehandeltem (I) und extrahiertem Kiefernurnier (II)....	59
Abbildung 4.6: XPS-Spektren von unbehandeltem (I) und extrahiertem Kiefernurnier (II)....	61
Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen von unbehandeltem Holz in 100-facher (links) und 10.000-facher Vergrößerung (rechts).....	62
Abbildung 4.8: EDX-Spektren von extrahiertem Holz an den Punkten IIc und d (vgl. Abbildung 4.7).	63
Abbildung 4.9: Virulenztests mit <i>Trametes versicolor</i> (Buche \blacklozenge —, Kiefer \diamond —) und <i>Coniophora puteana</i> (Buche \blacktriangleright —).....	64
Abbildung 4.10: Basidiomyceten-Tests der extrahierten Proben mit <i>Trametes versicolor</i> (\blacklozenge —) und <i>Coniophora puteana</i> (\blacktriangleright —).....	65
Abbildung 4.11: Vollständige Besiedlung der extrahierten Proben durch den Pilz <i>Trametes versicolor</i> . Bilder vor der Reinigung der Prüfkörper aufgenommen.	65
Abbildung 4.12: Vergleich der WPG-Mittelwerte bei 70 °C: 111 \blacksquare —, 112 \star —, 113 \blacktriangle —, 114 \bullet —, 115 \blacklozenge —, 116 \circ —, 117 \triangle —, 118 \square —, 119 \star —.....	69
Abbildung 4.13: Vergleich der WPG-Mittelwerte bei 120 °C: 111 \blacksquare —, 112 \star —, 113 \blacktriangle —, 114 \bullet —, 115 \blacklozenge —, 116 \circ —, 117 \triangle —, 118 \square —, 119 \star —.....	70
Abbildung 4.14: Vergleich der QCO-Mittelwerte bei 70 °C: 111 \blacksquare —, 112 \star —, 113 \blacktriangle —, 114 \bullet —, 115 \blacklozenge —, 116 \circ —, 117 \triangle —, 118 \square —, 119 \star —.....	71
Abbildung 4.15: Vergleich der QCO-Mittelwerte bei 120 °C: 111 \blacksquare —, 112 \star —, 113 \blacktriangle —, 114 \bullet —, 115 \blacklozenge —, 116 \circ —, 117 \triangle —, 118 \square —, 119 \star —.....	71
Abbildung 4.16: ATR-IR-Spektren der silylmodifizierten Holzproben: extrahiertes Kiefernurnier (II), 111 (III), 112 (IV), 113 (V), 114 (VI), 115 (VII).....	74
Abbildung 4.17: ATR-IR-Spektren der alkylmodifizierten Holzproben: extrahiertes Kiefernurnier (II), 118 (VIII), 119 (IX), 117 (X), 116 (XI).....	75

Abbildung 4.18: Entwicklung der Kontaktwinkel bei steigender Temperatur und zunehmender Zeit. Aufgetragen sind die substanzübergreifenden Mittelwerte aller Einzelmessungen pro T-t-Parameterkombination.....	78
Abbildung 4.19: XPS-Spektren von extrahiertem (II) und modifiziertem (112, IV; 113, V) Kiefern furnier.....	81
Abbildung 4.20: REM-Aufnahmen von extrahiertem (links) und mit 115 modifiziertem Holz (rechts).....	82
Abbildung 4.21: REM-Aufnahmen verschiedener Messpositionen des modifizierten Holzes.....	82
Abbildung 4.22: EDX-Spektren einer mit 115 modifizierten Probe (VIIa-f) im Vergleich zum extrahierten Holz (IIa).	83
Abbildung 4.23: REM-Elementaraufnahmen von Brom (links) und Silizium (rechts).	84
Abbildung 4.24: Durch <i>Trametes versicolor</i> verursachter Gewichtsverlust an den modifizierten Proben 111 ■—, 114 ●—, 118 □--.....	87
Abbildung 4.25: Besiedlung der modifizierten Proben durch den Pilz <i>Trametes versicolor</i> . Bilder vor der Reinigung der Prüfkörper aufgenommen.	87
Abbildung 4.26: Durch <i>Coniophora puteana</i> verursachter Gewichtsverlust an den modifizierten Proben 111 ■—, 114 ●—, 118 □--.....	89
Abbildung 4.27: Modifizierungen mit 111 über 18 h, Vergleich der WPG-Werte für tr. DMF (a: 70 °C, b: 120 °C), tr. DMSO (c: 70 °C, d: 120 °C), tr. Me ₂ CO ₃ (e: 70 °C), tr. MeNO ₂ (f: 70 °C), tr. 2-Butanon (g: 70 °C), tr. Propylencarbonat (h: 70 °C, i: 120 °C) tr. Et(OH) ₂ (k: 70 °C, l: 120 °C), und techn. DMF (m: 70 °C, n: 120 °C).....	94
Abbildung 4.28: Bildaufnahme Holzproben vor (links) und nach der Diels-Alder-Reaktion (rechts).....	97
Abbildung 4.29: ATR-IR-Spektrum nach der Diels-Alder-Reaktion (XII) im Vergleich zur mit 112 (IV) modifizierten Holzprobe.....	98
Abbildung 4.30: Veränderung der elementaren Anteile während der XPS-Messungen.....	99
Abbildung 4.31: ATR-IR-Spektren der Diels-Alder-Reaktion vor (XIIa) und nach der XPS-Messung (XIIb).....	100
Abbildung 4.32: Bildaufnahme Holzproben vor (links) und nach der 1,3-dipolaren Cycloaddition (rechts).....	102
Abbildung 4.33: ATR-IR-Spektrum nach der 1,3-dipolaren Cycloaddition (XIII) im Vergleich zur mit 119 (IX) modifizierten Holzprobe.....	104
Abbildung 4.34: Raman-Spektrum nach der 1,3-dipolaren Cycloaddition (XIII) im Vergleich zur mit 119 (IX) modifizierten Holzprobe.....	106
Abbildung 4.35: ATR-Spektrum nach der Thiol-En-Reaktion mit Butylthiol (XIV) und Benzylthiol (XV) im Vergleich zur mit 112 (IV) modifizierten Holzprobe.	111

Abbildung 4.36: Raman-Spektrum nach der Thiol-En-Reaktion mit Butylthiol (XIV) und Benzylthiol (XV) im Vergleich zur mit 112 (IV) modifizierten Holzprobe.	112
Abbildung 7.1: Röntgenstruktur von 1-(4-Trimethylsilylbenzoyl)-benzotriazol (111).	175
Abbildung 7.2: Röntgenstruktur von 4-Cyanobenzoessäuremethylester (131).	176

11. Abkürzungs- und Akronymverzeichnis

3-CPDMSCl	3-Cyanopropyldimethylsilylchlorid
4-BrDMSCl	4-Bromdimethylsilylchlorid
Ac	Acetylrest, Acetat
acac	Acetylacetonat
ADMSCl	Allyldimethylsilylchlorid
AFM	Atom Force Microscopy
AGE	Allylglycidylether
AIBN	Azobisisobutyronitril
aliphat.	aliphatisch
Äq.	Äquivalent
aromat.	aromatisch
as	asymmetrisch
ASE	Anti Shrink Efficiency
ATR-IR	Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy
At. %	Atomprozent
ber.	berechnet
bspw.	beispielsweise
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Bzt	Benzotriazolrest
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CP-MAS	Cross Polarisation – Magic Angle Spinning
d	Tag(e)
D	Debye
d. h.	das heißt

d. Th.	der Theorie
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DEP	Direkteinlass
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
dest.	destilliert
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMOSCl	Dimethyl- <i>n</i> -octylsilylchlorid
DMPSCl	Dimethylphenylsilylchlorid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoßionisation
EMC	equilibrium moisture content
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethylrest
Et(OH) ₂	Ethylenglycol
et al.	et alii
eV	Elektronenvolt
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunde(n)
HOAc	Essigsäure
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HR-MS	High Resolution Mass Spectrometry

IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante (Hz)
K	Kelvin
konz.	konzentrierter/-n
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Meter
<i>m</i>	meta
m_m	Masse der modifizierten Holzprobe
m_v	Masse der vorextrahierten unmodifizierten Holzprobe
M	Molare Masse
M_r	reduzierte Molare Masse
M^+	Molekülion
Me	Methylrest
Me_2CO_3	Dimethylcarbonat
$MeNO_2$	Nitromethan
mg	Milligramm
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
MSA	Maleinsäureanhydrid
<i>n</i>	primär
n. b.	nicht bestimmbar
NEt_3	Triethylamin
NHPI	<i>N</i> -Hydroxyphthalimid
NIRS	Nahinfrarotspektroskopie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>p</i>	para
PE	Petrolether

ppm	parts per million
Prop	Propylrest
PropCO ₃	Propylencarbonat
PTFE	Polytetrafluorethylen
QCO	quantity of covalently bound organic material
QCR	quantity of converted reaction sites
quant.	quantitativ
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RF	Rückfluss
RT	Raumtemperatur
s	symmetrisch
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
subst.	substituiert
t	Tonne(n)
techn.	technisch
<i>tert</i>	tertiär
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
Tol	Toluol
tr.	trocken
u. a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
v. l. n. r.	von links nach rechts
W	Watt
WPG	weight percent gain
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil
γ_{ls}	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper
θ	Kontaktwinkel
μL	Mikroliter
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
σ_l	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
σ_s	Oberflächenspannung des Festkörpers
$^{\circ}$	Grad
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Dieter Kaufmann für die Überlassung des interessanten, vielseitigen und herausfordernden Themas. Darüber hinaus bedanke ich mich bei meinem Doktorvater herzlich für die stete Diskussionsbereitschaft und unkomplizierte Art, mit der er meine Forschung unterstützte.

Für die freundliche Übernahme des Koreferats sowie zahllose fachliche und überfachliche Diskussionen danke ich Prof. Dr. Eike Hübner. Ebenso geht an ihn und Dr. Martin Drafz mein Dank für die Durchführung und Erläuterung zahlreicher DFT-Berechnungen.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren und die stete Bereitschaft Fragen zu klären und verschwundene Signale zu finden danke ich Dr. Jan Namyslo, Birgit Wawrzinek, Monika Ries.

Für die Aufnahme der EI- und ESI-Massenspektren danke ich Prof. Dr. Andreas Schmidt, Marko Spillner und Maike Weigert.

Hier gilt auch mein Dank Dr. Gerald Dräger vom Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover für die hochaufgelösten Massenspektren.

Priv.-Doz. Dr. Mimoza Gjika aus dem Institut für Analytische und Anorganische Chemie danke ich für die Röntgenstrukturanalysen.

Ein großer Dank geht auch an Karin Bode aus dem Institut für Analytische und Anorganische Chemie für die Raman-Aufnahmen und viele IR-Messungen in der Zeit als das Gerät des Instituts für Organische Chemie nicht verfügbar war.

Dr. Sebastian Dahle aus dem Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien danke ich für die Aufnahme der XPS-Spektren sowie die beständige Hilfe bei der Auswertung und Verständnisfragen.

Bei Prof. Dr. Holger Miltz, Prof. Dr. Carsten Mai und Petra Heinze vom Burckhardt-Institut der Georg-August-Universität Göttingen bedanke ich mich für die Bereitstellung der Holzproben und die Durchführung der Basidiomycetentests.

Prof. Dr. Deubner und Thomas Peter danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung von REM-EDX- und Kontaktwinkelmessungen.

Für die Unterstützung bei synthetischen Arbeiten und zahlreiche Anregungen zu meinen Experimenten danke ich Maike Weigert, Monika Ries, André Imkhainer, Jessica Dorr, Sarah Tuchtfeld und Christoph Winkler sowie allen Praktikanten.

Meinem Labornachbarn Dr. Serge Mitherand Tengho-Toguem danke ich für viele interessante Gespräche zu chemischen und nicht-chemischen Themen sowie das angenehme Arbeitsklima mit teils karibischen Klängen.

Roland Zain danke ich hier besonders für die Reparatur und Sonderanfertigung zahlreicher Glasgeräte sowie viele spannende Einblicke in die Arbeit eines Glasapparatebaumeisters.

Für die kritische Durchsicht des Manuskriptes danke ich Prof. Dr. Dieter Kaufmann, Prof. Dr. Eike Hübner, Sascha Wiechmann und Karen Freytag.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Kollegen. Dies umfasst insbesondere aber nicht ausschließlich Maik Sievers, Karen Freytag, Sebastian Guhl, Sascha Wiechmann, Ana-Luiza Lücke, Christian Otto, Dr. Christina Lüdigk, Dr. Zong Guan, Dr. Jan Maichrowski, Dr. Eva Vogt, Dr. Nena Christiansen, Dr. Timo Siemers, Dr. Nazar Pidlypnyi, Dr. Martin Drafz, Dr. Alexey Smeyanov, Eva-Maria Pander, Christopher Ehrhardt, Martin Söftje, Felix Lederle, Fabian Uhrner und Sandra Kaul. Mein Dank gilt unzähligen Ratschlägen zu und Diskussionen über meine Arbeit, Einblicke neue Themenbereiche auch außerhalb der Wissenschaft, viele Unternehmungen, wie Grillabende, Motorradfahrten, Spieleabende, Doppelkopfrunden und wöchentliches veganes Kochen. Dabei bedanke ich mich besonders für den alltäglichen Wahnsinn im Institut, der an schlechten Tagen die Mundwinkel nach oben gezogen und die Halswirbel durch regelmäßiges ungläubiges Kopfschütteln geschmeidig gehalten hat.

Ich bedanke mich bei Patrick David für die Begleitung meiner ersten Schritte auf dem Do des Aiki, viele Gespräche, die zum Nachdenken anregten und immer noch anregen, sowie lustige Anekdoten aus der Welt des deutschen Aikido. Mein Dank geht aber auch an viele Weggefährten, besonders Sebastian Dahle, Esther Radkte, Christian Schnarr, Malin Schulz, Susanne Haindl und Miron Hahne, für viele erinnerungswürdige Stunden auf und außerhalb der Matte.

Ein spezieller Dank geht an meine Freunde, Karoline Brandenburg und Sebastian Dahle, für viele schöne gemeinsame Stunden während und nach meiner Zeit im Heim 2 sowie für ihr stetes offenes Ohr und ihr Verständnis in schwierigen Lebenslagen.

Mein größter Dank gilt aber meiner Familie für ihre stetige Aufmunterung, Hilfe und Unterstützung. Ohne sie wären die vorliegende Arbeit und das vorausgegangene Studium so nicht möglich gewesen.